

1. *Das Wärmeleitungsvermögen des Quecksilbers
unabhängig von der Temperatur;
von Hermann Herwig.*

§. 1.

Nach einem von Wiedemann und Franz¹⁾ ausgesprochenen Satze haben die Metalle ein *nahezu gleiches* Leitungsvermögen für Elektricität und Wärme. Es würde nun von der größten Bedeutung seyn zu wissen, ob die Uebereinstimmung beider Leitungsvermögen eine *vollkommene* ist und namentlich auch *unter allen Temperaturen* bestehen bleibt. Wenn man in diesem Sinne Untersuchungen anstellen will, so muß man in Bezug auf die Ausführbarkeit derselben zweierlei unterscheiden. Der eine Theil der Aufgabe, die genaue Gleichheit beider Vermögen irgend eines Metalles bei einer bestimmten Temperatur nachzuweisen, ist nämlich mit der großen Schwierigkeit behaftet, die es macht, ganz gleiche und vor allem durch die Versuche selbst nicht geänderte Metalle zu erhalten. Dagegen bietet der Einfluß der Temperatur auf die Leitungsvermögen weit günstigere Momente für eine Untersuchung dar. Durch zahlreiche Versuche, namentlich durch die von Arndtsen²⁾ und durch die von Matthiessen und von Bose³⁾ ist bekannt, daß für das elektrische Leitungsvermögen eine scharf ausgeprägte Verän-

1) Diese Ann. Bd. 89, S. 531.

2) Diese Ann. Bd. 104, S. 56.

3) Diese Ann. Bd. 115, S. 389.

derlichkeit mit der Temperatur stattfindet und zwar für die *weitaus meisten Metalle* in *nicht sehr verschiedenem Grade*. Man würde demnach, wenn die von Wiedemann und Franz hervorgehobene Uebereinstimmung wirklich so weit gültig wäre, auch für das Wärmeleitungsvermögen der meisten Metalle eine Veränderlichkeit mit der Temperatur von ungefähr demselben Grade finden müssen, und dabei wären nicht nur etwas abweichend geartete Sorten desselben Metalls, sondern, wie gesagt, durchaus verschiedene Metalle ziemlich gleichwerthig. Diese Seite der Frage ist also für eine Untersuchung sehr geeignet und scheint mir auch das Wesen der ganzen Frage am tiefsten zu berühren.

Und doch sind in der angegebenen Richtung bis jetzt sehr wenige und, man kann sagen, sehr wenig übereinstimmende Angaben gemacht worden. Während ältere Beobachter zum Theil das Wärmeleitungsvermögen für überhaupt constant halten, scheinen Wiedemann und Franz selbst für Kupfer keine, für das Rose'sche Metall eine geringe Veränderlichkeit desselben mit der Temperatur anzunehmen. Ängström¹⁾ giebt für Kupfer eine Veränderlichkeit an, die nicht den halben, und für Eisen eine, die reichlich den halben Werth der für elektrische Leitung geltenden beträgt. Forbes²⁾ hat für Eisen eine noch geringere Veränderlichkeit erhalten, als Ängström.

Diesen verschiedenen Angaben gegenüber hat kürzlich Hr. Lorenz³⁾ die Unabhängigkeit des Wärmeleitungsvermögens von der Temperatur für reine, gleichartig bleibende Metalle behauptet und die beobachteten Veränderlichkeiten durch das Entstehen thermo-elektrischer Ströme in Folge ungleicher Erwärmung der Metalle erklärt. In der That zeigt das Eisen, wofür nach dem Obigen hauptsächlich ein veränderliches Leitungsvermögen gefunden

1) Diese Ann. Bd. 118, S. 429.

2) Phil. Trans. Edinb. 24.

3) Diese Ann. Bd. 147, S. 435.

ist, n
günsti
Es
welch
von e
dafs
jetzt i
den e
Wie
leitun
Leitun
schen
Temp
W
zur E
gleich
werfe
silber
ander
innere
mung
von M
silber
sche
das g
Gr
ander
änder
beim
übrig
stand
nicht
noch
sichtig
galvan

1) An

2) D

ist, nach den Versuchen von le Roux¹⁾ sich besonders günstig für solche thermo-elektrische Wirkungen.

Es scheint mir hiernach, daß die Frage, ob und in welchem Grade das Wärmeleitungsvermögen der Metalle von der Temperatur abhängt, noch eine offene ist und daß vorzugsweise zwei einfache Lösungen derselben bis jetzt in Vorschlag gekommen sind. Diese Lösungen würden enthalten seyn in dem allgemein gültig gedachten Wiedemann-Franz'schen Gesetze, wonach das Wärmeleitungsvermögen *ebenso veränderlich*, wie das elektrische Leitungsvermögen wäre, und andererseits in dem Lorenz'schen Gesetze, wonach das erstere Vermögen für alle Temperaturen *unveränderlich* wäre.

Wenn man die Sachlage aber so ansieht, so ist es zur Entscheidung unbedingt erforderlich, ein *reines* und *gleichartig bleibendes* Metall der Untersuchung zu unterwerfen. Und von dieser Art ist vielleicht nur das Quecksilber bekannt. Man kann Quecksilber reiner, wie jedes andere Metall, erhalten und man darf bei demselben keine inneren Structurveränderungen in Folge einseitiger Erwärmung annehmen. Das letztere schloß die Versuche von Magnus²⁾ aus, wonach warmes und kaltes Quecksilber in Berührung gebracht niemals eine elektromotorische Wirkung geben. Das Quecksilber würde hiernach das geeignetste Metall für diese Untersuchung seyn.

Gegen die Wahl des Quecksilbers sprechen auf der andern Seite zwei Umstände, einmal der, daß die Veränderlichkeit des galvanischen Leitungsvermögens gerade beim Quecksilber ausnahmsweise kleiner ist, als bei den übrigen Metallen, und zweitens der flüssige Aggregatzustand dieses Metalles. Der erstere Umstand ist gewiß nicht erwünscht, indessen besitzt auch das Quecksilber noch eine immerhin stark hervortretende und für die beabsichtigte Untersuchung genügende Veränderlichkeit seines galvanischen Leitungsvermögens. Und was das zweite

1) *Annal. de chim. et de ph.* 4. sér., X.

2) Diese Ann. Bd. 83, S. 495.

betrifft, so glaube ich nicht, daß störende Strömungen zu besorgen seyn werden, wenn man eine ziemlich enge Röhre mit Quecksilber nimmt und natürlich dieselbe in verticaler Stellung von *oben* erwärmt. Selbst in Röhren von 37^{mm} Durchmesser hat Ångström¹⁾ regelmäßige Resultate für die Wärmeleitung des Quecksilbers erhalten. Um so mehr konnte ich hoffen, in den von mir verwandten Röhren von ungefähr einem Centimeter Durchmesser keine Störungen eintreten zu sehen.

§. 2.

Mit solchen Quecksilberröhren war es nun meine Absicht, gleichzeitig elektrische Leitung und Wärmeleitung in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur zu untersuchen. Ich gebe im Folgenden zunächst das allgemeine Princip der Methode an, welche darauf berechnet ist, durch ein und denselben Versuch die Veränderlichkeit der Leitungsvermögen sowohl für Wärme, wie für Elektricität zum Ausdrucke zu bringen.

Man denke sich einen Metallstab (resp. eine ziemlich enge mit Quecksilber gefüllte Röhre von oben) erwärmt und gleichzeitig einen kräftigen Strom hindurchgeleitet. Nach eingetretenem stationären Zustande müssen die in irgend einem Querschnitte durch die doppelte Wirkung der Wärmeleitung und des Stromes erzeugten Wärmemengen stets nach außen wieder abgegeben werden. Demgemäß bildet sich folgende Differentialgleichung. Der Querschnitt q liege um die Strecke x vom Anfangspunkte entfernt und habe die Temperatur t , während die Temperatur der umgebenden Luft ϑ sey. Der Umfang des Querschnittes sey p , die äußere Wärmeleitungsfähigkeit h , die Stromstärke i . Ist nun R der galvanische Widerstand für 0° , so setze ich für den bei t° geltenden Widerstand $R(1 + \beta t)$. Diese Form der Veränderlichkeit von R mit der Temperatur genügt für den vorliegenden Zweck voll-

1) Diese Ann. Bd. 123, S. 638.

kommen, speciell für Quecksilber steht sie übrigens auch in Einklang mit den Versuchen der meisten Experimentatoren.

Für die Wärmeleitung führe ich gleichfalls den spezifischen Widerstand r bei 0° ein und setze den für t° geltenden gleich $r(1 + \alpha t)$. Dann ist für die Zeiteinheit

$$\frac{q}{r(1 + \alpha t)} \cdot \frac{d^2 t}{dx^2} + \frac{\text{const. } i^2}{q} R(1 + \beta t) = p h(t - \vartheta).$$

Setzt man darin

$$A = \frac{\text{const. } i^2 R r}{q^2} \quad \text{und} \quad B = \frac{p h r}{q},$$

so wird

$$\frac{d^2 t}{dx^2} = -A(1 + \alpha t)(1 + \beta t) + B(t - \vartheta)(1 + \alpha t).$$

Aus dieser Differentialgleichung wird zunächst nur der erste Differentialquotient abgeleitet, nämlich

$$\frac{dt}{dx} = -V2B \sqrt{-\frac{A}{B} \cdot t - \frac{A + \beta}{2} t^2 - \frac{A}{B} \cdot \frac{\alpha \beta}{3} t^3 + \frac{t^3}{2} + \frac{\alpha t^2}{3} - \vartheta t - \frac{\alpha \vartheta t^2}{2} + \text{Const.}}$$

Die hier vorkommende Integrationsconstante bestimmt sich daraus, daß für das Ende des Stabes, wo nur mehr eine Stromeswirkung wahrzunehmen ist, eine sich nicht mehr ändernde Temperatur t' herrscht, also

$$\text{Const.} = \frac{A}{B} t' + \frac{A}{2} \cdot \frac{\alpha + \beta}{2} t'^2 + \frac{A}{B} \cdot \frac{\alpha \beta}{3} t'^3 - \frac{t'^3}{2} - \frac{\alpha t'^2}{3} + \vartheta t' + \frac{\alpha \vartheta t'^2}{2}.$$

Für die weitere Betrachtung wird jetzt die in der Zeiteinheit im *ganzen* Stabe entwickelte Wärmemenge berechnet und der nach außen abgegebenen gleichgesetzt. Das führt zu einer Gleichung, welche als eine unendliche Summe von Gleichungen der vorigen Art aufzufassen ist. Sey X die Länge des Stabes und T die Anfangstemperatur, so lautet die Gleichung

$$\frac{-q}{r(1+\alpha T)} \left(\frac{dt}{dx} \right)_r + \int_0^X \frac{Aq}{r} (1+\beta t) dx = \int_0^X \frac{Bq}{r} (t-\vartheta) dx.$$

Der Werth $\left(\frac{dt}{dx} \right)_r$ ist der vorhin bestimmte Differentialquotient $\frac{dt}{dx}$ für die Temperatur T , wobei natürlich die Integrationsconstante den angegebenen Werth besitzt. Die beiden andern Glieder der vorstehenden Gleichung enthalten als einzigen complicirten Bestandtheil das Integral $\int_0^X t dx$. Dieses

Integral ist nun aber gleich einfach der *mittleren Temperatur* des ganzen Stabes multiplicirt mit der Stablänge. Nennt man die mittlere Temperatur m , so wird also die Gleichung

$$\begin{aligned} \frac{V_2 B}{1+\alpha T} \sqrt{-\frac{A}{B}} (T-t) - \frac{A}{B} \cdot \frac{\alpha+\beta}{2} (T^2-t^2) - \frac{A}{B} \cdot \frac{\alpha\beta}{3} (T^3-t^3) + \frac{T^2-t^2}{2} + \frac{\alpha}{3} (T^3-t^3) - \vartheta(T-t) - \frac{\alpha\vartheta}{2} (T^2-t^2) \\ = BX \left\{ -\vartheta - \frac{A}{B} + m \left(1 - \frac{A}{B} \beta \right) \right\} \end{aligned}$$

Hierin soll noch $\frac{A}{B}$ bestimmt werden, was folgendermaßen geschieht. In irgend einem Querschnitte nahe dem Stabende, wo nur Stromeswirkung stattfindet, hat man

$$\frac{\text{const } i^2}{q} R (1 + \beta t') = p h (t' - \vartheta)$$

oder

$$\frac{A q}{r} (1 + \beta t') = \frac{B q}{r} (t' - \vartheta)$$

also

$$\frac{A}{B} = \frac{t' - \vartheta}{1 + \beta t'}.$$

Setzt man diesen Werth ein und formt die obige Gleichung einfacher, so wird sie leicht zu

$$3 B X^2 = \frac{1 + \beta t'}{1 + \beta \vartheta} \left(\frac{T - t'}{m - t'} \right)^2 \cdot \frac{3 + 2 \alpha T + \alpha t'}{(1 + \alpha T)^2}.$$

Gemäß dieser Formel hat man im Experiment, also außer der Umgebungstemperatur, nur die drei Temperaturen T , t' und m zu bestimmen und erhält so eine Anzahl Gleichungen zwischen α und β .

§. 3.

Daraufhin richtete ich nun folgenden Apparat für die Untersuchung des Quecksilbers her. An der eigentlichen mit Quecksilber (dasselbe war mehrere Monate lang mit salpetersaurem Quecksilberoxydul in der bekannten Weise behandelt und dadurch sehr rein geworden) gefüllten Versuchsröhre, welche einen Durchmesser von ungefähr 1 Centimeter und eine Länge von fast 60 Centimeter hatte und mit großer Sorgfalt genau cylindrisch ausgewählt war, sollten direct nur die Temperaturen T und m bestimmt werden. Zur Bestimmung von T diente ein bis 200° C. reichendes Quecksilberthermometer mit ganz kleinem cylindrischem Gefäß. Dasselbe war in einen kleinen gläsernen Ansatz, welchen die Röhre unmittelbar unter ihrem oberen Abschlusse seitlich trug, eingeschliffen und nahm mit seinem Gefäße nur einen geringen Theil des Röhrenquerschnittes ein. Die Angaben dieses Thermometers entsprechen natürlich der mittleren Temperatur des in seinem Gefäße befindlichen Quecksilbers. Da nun dieses Quecksilber selbst, und zwar senkrecht zur Cylinderaxe des Thermometergefäßes, an der Wärmeleitung Theil nahm, so existirte die

Hierin soll noch $\frac{A}{B}$ bestimmt werden, was folgendermaßen geschieht. In irgend einem Querschnitte nahe dem Stabende, wo nur Stromeswirkung stattfindet, hat man

angezeigte mittlere Temperatur in einem durch Thermometergefäß und Versuchsröhre gelegten Querschnitte, welcher in der oberen Hälfte des Gefäßes verlief. Wenn man also in der obigen Rechnung die Temperaturangabe des Thermometers für die obere Temperatur der ganzen Quecksilberröhre setzt, so hat man in Wirklichkeit auf der einen Seite so viel Quecksilber gegenüber der Rechnung zu wenig im Spiel gehabt, als von der größeren, unteren Hälfte des Thermometergefäßes aus der Stelle gedrängt war, und auf der anderen Seite diejenige Quecksilbermenge zu viel, welche von dem genannten Querschnitte an aufwärts noch vorhanden war. Sucht man diese beiden Mengen nun mit Berücksichtigung ihrer verschiedenen Temperatur möglichst gegeneinander abzugleichen, so kann man die hierher rührende Ungenauigkeit ganz eliminiren. Zu diesem Zwecke habe ich für die durchschnittlichen Verhältnisse meiner Versuche etwa auf ein Drittel der Höhe des Thermometergefäßes von oben gerechnet den genannten Querschnitt vorausgesetzt und den fest angekitteten eisernen Abschluß der Versuchsröhre so dem Thermometergefäß angepaßt und nahe gebracht (das Gefäß wurde übrigens nirgends von Eisen, sondern überall von Quecksilber berührt, war aber in seinen oberen Partien von dem nahe gebrachten Eisen rings genau anpassend umgeben), daß die Abgleichung möglichst genau erreicht war. Ich habe den größten Fehler, welcher in dieser Abgleichung noch gemacht seyn konnte, angenommen und damit berechnet, daß selbst in den äußersten Versuchsfällen der Einfluß auf die gleich zu besprechende Bestimmung der Temperaturen m weniger, als einige Hundertstel Grade betragen würde. Man kann somit die Angaben des Thermometers in der That als die oberen Temperaturen der Quecksilberröhre im Sinne der Rechnung ansehen

Dieses Thermometer nun war vor Beginn der Versuche in einem Oelbade sorgfältig und ausführlich mit einem Luftthermometer verglichen, und zwar, da es später ja stets

mit ganz herausragendem Faden benutzt werden sollte, gleichfalls in dieser Stellung. Nach Beendigung der Versuche habe ich eine nochmalige Controlle des Thermometers vorgenommen und es unverändert gefunden. Ich hatte übrigens auch das Thermometer, bevor ich es brauchte, wiederholt und sehr anhaltend bis zu seinen höchsten Temperaturen erhitzt, um ihm einen definitiven Stand zu geben. Die Temperaturangaben, welche später nach diesem Thermometer gemacht werden, sind dem Gesagten nach direct Temperaturen des Luftthermometers. Das Ablesen war, da das Thermometer nur in ganze Grade getheilt war, bis auf etwa $0,2^\circ$ ausführbar.

Die andere an der Versuchsröhre selbst zu bestimmende Temperatur war die mittlere Temperatur m . Für deren Bestimmung konnte man bei einer Quecksilberröhre entweder dieselbe zu einem Ausflussthermometer oder einfach zu einem gewöhnlichen Thermometer einrichten. Ich zog anfangs das erstere vor. Es war zu dem Zwecke in dem obern Eisenabschluß der Röhre eine sehr feine Ausflußöffnung angebracht, welche das Quecksilber in ganz kleinen Tröpfchen zu Tage treten liefs. Ferner war es erforderlich, die Röhrencapacität bei 0° und den Ausdehnungscoefficienten des Glases zu bestimmen. Letzterer ergab sich durch vielfache Messungen zu $0,000028$ cubisch per Grad Celsius, also etwas gröfser, wie gewöhnlich. Mit diesen Daten und den für jede Temperatur ja genau bekannten Ausdehnungscoefficienten des Quecksilbers waren die Temperaturen m aus den Ausflussmengen zu berechnen.

Zur Bestimmung endlich der untern Temperatur t' der Röhre, welche sich nur in Folge eines Stromes über die Umgebungstemperatur erhebt, sollte ein für sich abgeschlossenes Stück ganz derselben Röhre von etwa 40 Centimeter Länge dienen, welches ebenfalls als Ausflussthermometer eingerichtet war und sich unterhalb der Hauptröhre in directem Anschlusse an diese erstreckte. Um dieses Röhrenstück in gleichmäfsiger Art durch den Strom erwärmen zu lassen, sollte derselbe erst nach Passiren

noch eines dritten Röhrenstückes eintreten, welches eine gleiche Weite und einen gleichen Eisenabschluss, wie die andern beiden Röhren besaß. Dieses unterste Röhrenstück stand auf einer längeren verschraubbaren Elfenbeinspitze und alle drei Röhren wurden durch je einen weiten Ring, den drei lange verschraubbare Elfenbeinspitzen als Radien durchsetzten, gehalten (die oberste eigentliche Versuchsröhre an ihrem unteren Ende). Es konnte so keine irgend welche Ableitung von Strom oder Wärme stattfinden.

Noch muß ich auf die Art der Heizung, welche von oben zu bewerkstelligen war, kurz eingehen. Der obere Eisenabschluss der eigentlichen Versuchsröhre war außerhalb der Röhre von einem etwas weiteren Querschnitt gemacht worden und besaß einen aufwärts gerichteten Rand. Das hierdurch gebildete Gefäß war mit Quecksilber gefüllt und in dieses tauchte von oben her ein großer nach unten konisch verlaufender Eisenbehälter, welcher mit Messingabfall von der Drehbank vollgestampft war. Um die Mitte des Behälters war dann ein Kranz von Gasbrennern angebracht. Mit dieser Temperatur konnte man sowohl niedere, wie hohe Temperaturen T in der Röhre mit außerordentlicher Constanz herstellen. Um die Strahlung des besonders in höhere Temperaturen heftig erhitzten Eisenbehälters nach unten zu verhindern, umschlossen den Behälter unterhalb der Brenner dicht ein Schirm von Messingblech und darunter drei von dickem Pappendeckel, alle durch Luftschichten von einander getrennt. Zwischen den untern Schirmen verliefen außerdem mehrfache Windungen eines Bleirohres, welches unaufhörlich von kaltem Wasser durchflossen wurde. Die kleine übetragende Partie des eisenen Röhrenabschlusses selbst endlich war mit lockerem Asbest unterlegt. Der Effect aller dieser Vorsichtsmaßregeln war ein durchaus zufriedenstellender; die Versuchsröhre befand sich so in der That ihrer ganzen Länge nach der gleichen kühlen Umgebung gegenüber. Damit die Umgebungstemperatur nicht durch den Beobachter selbst gestört werde, war der ganze Apparat von den genannten Schir-

men an abwärts mit Glasfenstern umgeben. Die Versuche wurden in einem Kellerraum des Laboratoriums ausgeführt, welcher keinem schnellen Temperaturwechsel unterworfen war.

Mit diesem Apparate nun erhielt ich die in den folgenden Tabellen niedergelegten Resultate, welche zunächst für Wärmeleitung allein, *ohne gleichzeitigen Stromdurchgang* gewonnen wurden, so daß t' und ϑ also gleich waren. Dabei waren die Anfangstemperaturen T nicht tiefer, als etwa 40° genommen, weil bei zu kleiner Differenz zwischen m und t' die Bestimmungen immer unsicherer werden.

Tabelle I.

Das Volumen der Röhre bei 0° war bei dieser Füllung zu 62,2881 Cubikcentimeter erhalten.

No. des Versuchs	T	t'	m	$\frac{T-t'}{m-t'}$
1	39,15	13	15,05	12,76
2	52,35	13,2	16,14	13,32
3	72,65	14,4	18,93	12,86
4	92,95	15,25	21,27	12,91
5	111,6	15,45	23,07	12,63
6	139,05	16,3	26,05	12,59
7	174,7	15,55	27,88	12,91

Tabelle II.

Das Volumen der Röhre bei 0° zu 62,2879 CC. gefunden.

No. des Versuchs	T	t'	m	$\frac{T-t'}{m-t'}$
8	38,65	15,3	16,99	13,81
9	51,75	15,2	17,83	13,89
10	87,95	15,3	20,46	14,08
11	110,2	15,6	22,7	13,32
12	135,15	16,05	25,27	12,92
13	161,03	16,3	27,48	12,95
14	178,9	16,5	28,91	13,08

Tabelle III.

Das Volumen der Röhre bei 0° zu 62,2895 CC. gefunden.

No.	T	t'	m	$\frac{T-t'}{m-t'}$
15	41,25	15,55	17,52	13,04
16	71,05	15,7	19,84	13,37
17	102,6	16,2	22,7	13,29

Die in der letzten Columnne dieser Tabellen enthaltenen Werthe für den Quotienten $\frac{T-t'}{m-t'}$ zeigen, daß die Messungen wohl nicht ausreichen zur Lösung der aufgeworfenen Frage. Diese Werthe müßten im Falle der allgemeinen Gültigkeit des Wiedemann-Franz'schen Gesetzes beträchtlich mit den Anfangstemperaturen T wachsen, im Falle der Gültigkeit des Lorenz'schen Gesetzes constant bleiben für alle T .

Nun ist von einem Wachsthum der Werthe allerdings nichts zu merken, aber die Constanz tritt bei den regellosen Differenzen der Zahlen auch nicht genügend hervor, obgleich sie das Wahrscheinlichere seyn möchte. Man sieht eben, daß die Beobachtungsfehler bei dieser Methode größer sind, als es für die Entscheidung einer so diffilen Frage erlaubt ist. Der Grund hierfür liegt nun wohl wesentlich in dem Gebrauche eines Ausflussthermometers. Einmal zeigen schon die nicht übereinstimmenden Füllungen der Röhre die Unsicherheit an, welche hier geboten ist. Dann aber ergab sich auch, daß der Ausfluß trotz der sehr engen Oeffnung nicht immer in derselben Art erfolgte und so die Bestimmung der hauptsächlich entscheidenden Temperatur m nicht mit der erforderlichen Genauigkeit stattfinden konnte.

§. 4.

Alle diese Uebelstände würde man bei einem gewöhnlich eingerichteten Thermometer vermeiden, dessen Her-

stellung allerdings mühsamer ist. Ich führte deshalb die Untersuchung nunmehr mit einem solchen Thermometer weiter und construirte dasselbe so, daß ein capillarer Faden etwa auf ein Drittel der Röhrenlänge, von unten an gerechnet, heraustrat, nach einer Biegung aufwärts geführt wurde und dann in der Höhe des obern Röhrenrandes nach nochmaliger Biegung an einer langen Scala vorbei horizontal verlief. Wenn das Quecksilber in diesem horizontalen Theile des Fadens stand, so war unter Zurechnung des capillaren Druckes stets ein geringer Ueberdruck gegen den Röhrenabschluß und das Thermometer T vorhanden und damit ein etwaiges Luft eindringen durch den Schliff des Thermometers T hindurch unmöglich gemacht. Um umgekehrt dieses Thermometer durch den Ueberdruck nicht zurückweichen zu sehen und damit ein veränderliches Volumen des Röhreninnern zu erhalten, wurde dasselbe durch eine leichte, von dem Röhrenabschlusse ausgehende Verstrebung, die durch Schrauben angezogen werden konnte, fest in den Schliff hineingepreßt gehalten. Die Oeffnung des Röhrenabschlusses selbst war natürlich verstopft. Gleichzeitig hatte ich die Röhre gegen früher gekürzt, da eine Berechnung der früheren Versuche ergeben hatte, daß bei allen Versuchen längst vor dem Erreichen des unteren Endes schon mit großer Annäherung die Umgebungstemperatur in der Röhre herrschte.

Die so in ein Quecksilberthermometer mit großem Gefäße umgewandelte Röhre wurde nun in einem Bade sorgfältig auf ihre Temperaturangaben calibriert und ergab, daß durchschnittlich 16^{mm} an der Scala gleich einem Grade waren. Es war also ein Ablesen der Temperaturen m bis auf Bruchtheile von Zehntel Graden mit aller Schärfe ermöglicht und damit der entscheidendste Theil des Apparates in sehr feiner Ausführung vorhanden. Daß dieses große Thermometer nun während der Versuche keine allmähliche Aenderung erlitt, das zeigte der Umstand an, daß, wenn nach einem Versuchstage über Nacht das ganze Thermometer die Umgebungstemperatur wieder angenom-

men hatte, es stets genau richtige Angaben machte; und schließlich führte eine sorgfältige nochmalige Calibrirung der Röhre nach Vollendung der Versuche sehr scharf wieder zu den frühern Werthen.

In gleicher Weise richtete ich nun auch die zweite Röhre zu einem großen Thermometer her und hatte in ihren Temperaturangaben (es gingen 14^{mm} auf einen Grad) die sicherste Bestimmung der Temperaturen t' , mochte nun mit oder ohne Strom operirt werden.

Der so abgeänderte Apparat ergab nun die in der folgenden Tabelle enthaltenen Resultate, die gleichfalls ohne Stromdurchgehen erzielt wurden. Die Zahlen sind in mehreren auf- und abwärts gehenden Beobachtungsreihen gewonnen und hier nach den Temperaturen T geordnet.

Tabelle IV.

No.	T	t'	m	$\frac{T-t'}{m-t'}$
18	45,7	16,5	20,27	7,73
19	49,9	16,76	21,08	7,67
20	58,8	17,05	22,59	7,54
21	58,8	17,4	23,1	7,29
22	58,8	17,08	22,59	7,57
23	61,2	16,63	22,46	7,65
24	78,1	17,34	25,4	7,54
25	78,2	17,6	25,9	7,30
26	105,1	17,1	28,72	7,58
27	107,1	17,27	29,29	7,47
28	127,4	18,09	32,67	7,49
29	128,4	18	32,6	7,56
30	129,4	17,62	32,53	7,49
31	129,4	18,62	33,41	7,49
32	129,6	17,77	32,66	7,51
33	130,4	17,48	32,41	7,56
34	130,7	17,62	32,66	7,55
35	130,8	18,77	33,63	7,54
36	131,4	18,8	33,74	7,54
37	131,4	18,59	33,53	7,55
38	131,9	18,8	33,84	7,52
39	132,6	18,2	33,5	7,48
40	155,7	19,2	37,26	7,55

No.	T	t	m	$\frac{T-t}{m-t}$
41	157,8	19,27	37,69	7,52
42	158,8	19,33	37,9	7,51
43	158,8	19,3	37,88	7,51
44	159,2	19,33	37,97	7,50
45	159,4	19,36	38,03	7,50
	163,1	18,62	38,43	7,27
	165,2	18,7	38,73	7,31
	168,3	18,55	39,35	7,20
	168,5	18,48	39,35	7,19

Die Zahlen der letzten Columne entscheiden mit aller Evidenz die vorliegende Frage dahin, daß das Wärmeleitungsvermögen des reinen Quecksilbers zwischen 40° und 160° völlig *constant* ist. Die kleinen Abweichungen, welche in den sehr empfindlichen niederen Temperaturen ja kaum vermeidlich sind, liegen größtentheils noch etwas über dem Mittel aller Werthe 7,525.

Daß von 160° an (wo in der Tabelle der Horizontalstrich verläuft und die Nummerirung aufhört) eine verschiedene Abnahme der Werthe $\frac{T-t}{m-t}$ eintritt, hat seinen einfachen Grund darin, daß dort einzelne Luftbläschen sichtbar wurden, welche sich bei so hoher Temperatur aus dem obersten Quecksilber der Röhre entwickelten und bis dahin absorbirt gewesen waren. Diese Luftbläschen lassen natürlich eine zu hohe Temperatur m ablesen und erniedrigen dadurch die Werthe $\frac{T-t}{m-t}$. Ein Auskochen des Quecksilbers in der gefüllten Röhre war nämlich nicht wohl thunlich, da das nur bis 200° reichende Thermometer T einen Abschluß derselben bildete. Ich hatte deshalb vor den Versuchen das Quecksilber der Röhre nur anhaltend bis auf 200° erhitzt, um die absorbirte Luft auszutreiben. Das ist denn also auch genügend gelungen bis zu Temperaturen T von 160° hin; denn das directe verschiedene Sinken der Werthe $\frac{T-t}{m-t}$, sobald man Luftbläs-

chen sah, deutet hinreichend an, daß dieser Umstand noch keine beachtenswerthe Rolle spielte, so lange die Werthe keine merkliche Abnahme zeigten. Uebrigens ist vielleicht schon in den Versuchen No. 42 bis 45 eine entfernte Andeutung dieses Verhaltens gegeben.

Weiter, als bis gegen 160° hin, ließ sich demgemäß das Verhalten des Quecksilbers in diesem Apparate nicht prüfen.

Um noch hervortreten zu lassen, wie veränderlich das Wärmeleitungsvermögen des Quecksilbers im Gegensatze zu den gewonnenen Resultaten seyn mußte, um der elektrischen Leitung zu entsprechen, sollen in der folgenden Tabelle die Werthe unter Voraussetzung einer gleichen Veränderlichkeit beider Leitungsvermögen angegeben werden. Es ist darin als ungefährer mittlerer Werth der verschiedenen Angaben (E. Becquerel¹⁾ 0,00104, Müller²⁾ 0,00119, Schröder van der Kolk³⁾ 0,00086 und Siemens⁴⁾ 0,00098) für die Veränderlichkeit β beim Quecksilber 0,001 angenommen und $\alpha = \beta$ gesetzt worden. Hiermit und mit dem ein für allemal angenommenen mittleren Werth $t' = 17^{\circ}$ ist in der vorletzten Columne der Quotient

$$\frac{\sqrt{3 + 2\alpha T + \alpha t'}}{1 + \alpha T}$$

berechnet, welcher für den Fall $t' = \vartheta$ in der obigen Formel allein noch die Veränderlichkeit enthält. Die letzte Columne enthält dann von dem für 160° gesetzten Mittelwerthe 7,52 des Verhältnisses $\frac{T - t'}{m - t'}$ ausgehend die Werthe dieses Verhältnisses für die niederen Temperaturen, aus der Formel

$$\text{const} = \frac{T - t'}{m - t'} \cdot \frac{\sqrt{3 + 2\alpha T + \alpha t'}}{1 + \alpha T}$$

berechnet.

1) Diese Annalen Bd. 70, S. 248.

2) Diese Annalen Bd. 73, S. 440.

3) Diese Annalen Bd. 110, S. 476.

4) Diese Annalen Bd. 113, S. 104.

Tabelle V.

T	$\frac{\sqrt{3+2\alpha T+\alpha t}}{1+\alpha T}$	$\frac{T-t'}{m-t'}$
40°	1,6921	7,00
50	1,6814	7,04
80	1,6504	7,18
100	1,6305	7,26
120	1,602	7,39
150	1,5837	7,48
160	1,5748	7,52

Die Versuchsergebnisse schliessen also die Möglichkeit einer Uebereinstimmung beider Leitungsvermögen in dieser Art vollständig aus. Für die früheren Tabellen I. bis III. würde man übrigens ungefähr ein doppelt so starkes Wachsen der Werthe $\frac{T-t'}{m-t'}$, in diesem Falle finden müssen, so daß auch jene Tabellen sich wohl ziemlich deutlich in gleichem Sinne aussprechen.

Da sich die Frage beim Quecksilber in dieser einfachen Weise erledigte, so war ein weiteres Experimentiren mit gleichzeitigem Stromdurchgehen selbstverständlicherweise überflüssig. Uebrigens hatten auch einige Vorversuche in dieser Hinsicht Schwierigkeiten ergeben, die darin lagen, daß beim Uebertritt des Stromes aus dem Quecksilber in die Eisenabschlüsse und umgekehrt lebhaftere Erwärmungen eintraten, welche durch ein Wenden des Stromes in kurzen und gleichen Intervallen nicht gehoben wurden. Ohne Zweifel war die Oberfläche des Eisens theilweise oxydirt und dadurch dem Strom ein erheblicher Widerstand entgegengestellt. Es wird überhaupt schwer seyn, gleichmäßige Temperaturerhöhungen durch den Strom zu erhalten, wenn solche Uebergangsstellen aus einem Material in ein anderes mit ins Spiel kommen.

Dieser Uebelstand fällt ganz weg, wenn man dieselbe hier behandelte Untersuchung auf einen festen Metallstab

anwenden will. Dort sind keine Uebergangsstellen vorhanden und man wird die Stromeswirkung sehr regelmäßig beobachten können. Ich bin damit beschäftigt, derartige Versuche einzurichten. Die Messungen sind genau analog den hier mitgetheilten. Man benutzt die Ausdehnung des festen Metalles zur Bestimmung der Temperaturen m und t' , indem man diese Ausdehnung auf sehr empfindliche Zeiger überträgt. Ich hoffe später über Resultate solcher Versuche Mittheilung machen zu können, die also ergeben würden, wie weit die andern Metalle allenfalls von dem Verhalten des Quecksilbers abweichen.

Aachen, den 29. November 1873.

II. Thermochemische Untersuchungen; von Julius Thomsen.

XIII. Fortgesetzte Untersuchungen über einige Oxydations- und Reductionsmittel.

Zu Anfange des Jahres 1873 hatte ich in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft eine vorläufige Mittheilung einer später in diesen Annalen gedruckten Abhandlung bezüglich der Wärmephänomene verschiedener Oxydations- und Reductionsmittel veröffentlicht. In dieser Untersuchung bildete die Wärmetönung bei der Reaction von Chlor auf Eisenchlorürlösung und diejenige bei der Reduction von unterchloriger Säure mittelst Eisenchlorür die Grundlage für die Mehrzahl der untersuchten Reactionen. Spätere Untersuchungen haben mir aber gezeigt, daß in der Bestimmung der unterchlorigen Säure sich ein Fehler eingeschlichen hatte, welcher mehrere der erreichten Resultate ungenau gemacht hat. Ich habe deshalb die ganze Arbeit wiederholt und zwar in der Art, daß

jetzt kein Zweifel über die Genauigkeit der Resultate stattfinden kann, indem ich den Werth derselben Reaction aus ganz verschiedenen Reactionen übereinstimmend gefunden habe. Um nicht den Ueberblick über den Zusammenhang der Resultate zu stören, habe ich das Detail der Versuche am Schluß dieser Abhandlung zusammengestellt, so daß ich hier gleich die directen Resultate der Versuche ohne störende Weitläufigkeit benutzen kann.

A. Die Bildung und Zersetzung der unterchlorigen Säure.

1. Die Lösung der unterchlorigen Säure wurde durch Absorption von gasförmiger unterchloriger Säure in Wasser dargestellt. Eine solche Lösung die 200 Mol. Wasser für jedes Molecul Cl O H enthält, ebenso wie die stärker verdünnten Lösungen halten sich mehrere Tage völlig unverändert. Ebenso constant sind Lösungen der Säure in Natronhydrat, wenn dieses nicht völlig gesättigt ist; dagegen zersetzen Lösungen von unterchlorigsaurem Natron, wenn ein Ueberschuß der Säure zugegen ist, sich so schnell, daß man von Stunde zu Stunde die Zersetzung beobachten kann. Die Concentration der Lösungen wurden mittelst Titriren mit Zinnchlorür und übermangansaurem Kali durchgeführt; sie ist sehr genau, wenn man, wie ich stets verfähre, nicht durch Messen, sondern durch Wägen die Quantität der benutzten Flüssigkeiten bestimmt. Da es nicht ohne Interesse ist, diesen Unterschied in der *Stabilität der unterchlorigen Säure* durch Zahlen ausgedrückt zu sehen, gebe ich hier einige Daten.

Eine Lösung von reiner unterchloriger Säure zeigte gleich nach der Darstellung die Stärke $\text{Cl O H Aq} = 6994$ d. h. daß 6994 Grm. der Lösung 1 Mol. Cl O H enthalten, wenn $\text{H} = 1$ Grm. Diese Säure gab durch wiederholtes Titriren folgende Stärke:

gleich	nach 20 ^{min}	1 Stunde	5 Stunden	1 Tag	2 Tagen	6 Tagen
6994	6985	6977	7000	6999	7001	7120

In zwei Tagen hatte die Säure sich nur um 1 Tausendtheil an Stärke geändert, in sechs Tagen um 2 Procent.

Ganz anders verhält sich die freie Säure enthaltende Lösung von unterchlorigsaurem Natron. Eine Natronlösung von der Stärke $\text{NaOH Aq} = 7228$ wurde mit Chlor behandelt, und 200 Grm. dieser Lösung hatten 1,52 Gr. Chlor absorbiert, was etwas mehr als anderthalb Atomen Chlor entspricht. Der Titer der Lösung sollte demnach

$$\frac{2 \times 35,46}{1,52} \cdot 201,52 = 9403$$

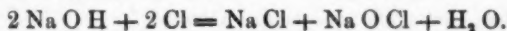
seyn. Die Titirung gab nur

nach 10 ^{min}	20 ^{min}	1 Stunde	5 Stunden	1 Tag	2 Tagen
9689	9794	10473	11135	13294	14007

Nach zwei Tagen war die Lösung so stark zersetzt, daß 14007 Gramm derselben nur 1 Mol. Säure zeigten. Da die besprochene Natronlösung durch Chlor in normales unterchlorigsaures Salz und Chlornatrium umgesetzt, einen Titer von 1452 Gr. geben würde, so hat sich demnach in 2 Tagen fast der ganze Ueberschuß der unterchlorigen Säure zersetzt.

2. *Die Affinität zwischen den Bestandtheilen der unterchlorigen Säure* wurde nach zwei Methoden bestimmt; einerseits wurde die Säure gebildet durch Reaction von Chlor auf Natron, andererseits wurde die Säure zersetzt, durch Reaction auf Jodwasserstoff, alles in wässriger Lösung.

a) *Die Bildung der Säure.* Bei der Reaction von Chlor auf Natron bildet sich unterchlorigsaures Natron und Chlornatrium nach der Formel



Dieser Reaction entspricht nun folgende Wärmetönung

$$(2 \text{NaOH Aq}, 2 \text{Cl}) = \left\{ \begin{array}{l} (\text{Cl}, \text{H}, \text{Aq}) + (\text{Cl}, \text{O}, \text{H}, \text{Aq}) - (\text{H}^2, \text{O}) \\ + (\text{NaOH Aq}, \text{ClH Aq}), \\ + (\text{NaOH Aq}, \text{ClO Aq}). \end{array} \right.$$

Von den Größen auf der rechten Seite der Gleichung ist die Bildungswärme des Chlorwasserstoffs und des Wassers, wie auch die Neutralisationswärme des Chlornatrium genau bestimmt; die Neutralisationswärme des unterchlorigsauren

Natrons ist nach meinen am Schluss dieser Abhandlung mitgetheilten Versuchen No. 561 bis 62: 9976°. Die um 290° kleinere Zahl, welche ich früher benutzt habe, war das Resultat eines vor mehreren Jahren mit einer zur genauen Bestimmung zu geringer Menge der Säure angestellten Versuchs. Berechnen wir nun aus den folgenden Gröfsen (siehe den Schluss dieser Abhandlung)

$$(2 \bar{\text{Na}} \text{ Aq}, 2 \text{ Cl})^1 = 24647^\circ \quad \text{Versuch No. 558 — 60}$$

$$(\bar{\text{Na}} \text{ Aq}, \bar{\text{Cl}} \text{ Aq}) = 9976 \quad \text{„ No. 561 — 62}$$

$$(\bar{\text{Na}} \text{ Aq}, \text{Cl H Aq}) = 13750 \quad \text{„ No. 14 — 16}$$

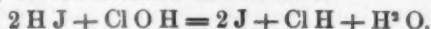
$$(\text{Cl}, \text{H}, \text{Aq}) = 39315 \quad \text{„ No. 489 — 89}$$

$$(\text{H}^2, \text{O}) = 68357 \quad \text{„ No. 505 — 07}$$

den Werth von $(\text{Cl}, \text{O}, \text{H Aq})$, so resultirt

$$(\text{Cl}, \text{O}, \text{H}, \text{Aq}) = 29963^\circ.$$

b) Die Zersetzung der unterchlorigen Säure. Wenn Jodwasserstoffsäure und unterchlorige Säure in wässriger Lösung auf einander reagiren, und von ersterer mehr als 2 Mol. gegen 1 Mol. der letzten zugegen sind, so werden beide Säuren sich gegenseitig zersetzen unter Bildung von Jod, Chlorwasserstoff und Wasser:



Die Reactions-Formel ist demnach

$$\bar{\text{Cl}} \text{ Aq}, 2 \text{ H J Aq} = (\text{Cl}, \text{H}, \text{Aq}) + (\text{H}^2, \text{O}) - (\text{Cl}, \text{O}, \text{H}, \text{Aq}) - 2 (\text{H}, \text{J}, \text{Aq}).$$

Die Berechnung von $(\text{Cl}, \text{O}, \text{H}, \text{Aq})$ stützt sich in diesem Falle auf die Bildungswärme des Chlorwasserstoffs, des Wassers und der Jodwasserstoffsäure. Nun ist (siehe unten)

$$(\bar{\text{Cl}} \text{ Aq}, 2 \text{ H J Aq}) = 51537^\circ \quad \text{Versuch No. 563 — 64}$$

$$(\text{H}, \text{J}, \text{Aq}) = 13171^\circ \quad \text{„ No. 496 — 98}$$

und es resultirt demnach

$$(\text{Cl}, \text{O}, \text{H}, \text{Aq}) = 29793^\circ.$$

1) Es bezeichnet der Strich über dem Radical ein Partikel Hydroxyl (vgl. diese Ann. Bd. 143, S. 524); es ist demnach $\bar{\text{Na}} = \text{Na O H}$, $\bar{\text{Cl}} = \text{Cl O H}$ usw.

Dieser aus der Zersetzung der unterchlorigen Säure bestimmte Werth stimmt sehr gut mit demjenigen, welchen ich oben aus der Bildung derselben Säure abgeleitet habe, und es ist kein Zweifel, daß der Mittelwerth

$$(\text{Cl, O, H, Aq}) = \begin{cases} a \dots 29963^\circ \\ b \dots 29793 \\ \text{Mittel} \dots 29878^\circ \end{cases}$$

der Wahrheit sehr nahe kommt, indem beide Werthe sich auf genau bestimmte Wärmetönungen stützen.

3. Aus dieser GröÙe berechnet sich nun leicht die Wärmetönung verschiedener Reactionen, welche für die Anwendung der unterchlorigen Säure Bedeutung haben.

Die Säure kann oxydirend wirken, indem sie mit Sauerstoffabgabe in Chlorwasserstoffsäure umwandelt wird; die Wärmetönung ist in diesem Falle

$$(\text{H, Cl, Aq}) - (\text{Cl, O, H, Aq}) = 9437^\circ.$$

Die Säure kann ferner unter Mitwirkung von Chlorwasserstoffsäure sich in Chlor und Wasser umsetzen und als Chlor wirken; die Wärmetönung ist dann

$$(\text{H}^2, \text{O}) - (\text{Cl, H, Aq}) - (\text{Cl, O, H, Aq}) = -836^\circ.$$

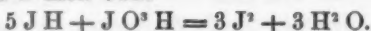
Im ersten Falle wird die Wärmetönung demnach um 9437° größer, als bei der directen Oxydation für jedes wirkende Sauerstoffatom; im zweiten Falle dagegen um -836° als bei der directen Benutzung von 1 Mol. gasförmigen Chlors.

B. Die Bildung und Zersetzung der Jodsäure.

4. Die Affinität zwischen den Bestandtheilen der Jodsäure habe ich ebenfalls nach zwei Methoden bestimmt, indem in der einen der gewählten Reactionen eine Zersetzung der Jodsäure stattfindet, in der andern dagegen eine Bildung derselben.

a) *Die Zersetzung der Jodsäure.* Wenn Jodsäure und Jodwasserstoff in wässriger Lösung sich gegenseitig zersetzen, so bilden sich Jod und Wasser. Zur vollständigen Zersetzung sind für jedes Mol. $\text{J O}^3 \text{H}$ drei Mole-

etle Jodwasserstoff nothwendig; und es bilden sich 3 Mol. Wasser und 3 Mol. Jod:



Die Wärmetönung dieser Reaction ist aus folgenden Gliedern zusammengesetzt

$$(5 \text{ J H Aq, J O}^3 \text{ H Aq}) = 3 (\text{H}^2 \text{ O}) - 5 (\text{J, H, Aq}) \\ - (\text{J, O}^3, \text{H, Aq}).$$

Die unten mitgetheilten Versuche haben für diese Reaction eine Wärmetönung

$(5 \text{ J H Aq, 3 O}^3 \text{ H Aq}) = 83332^\circ$ Versuch No. 565 — 67 gegeben. Der aus der Berechnung folgende Werth von $(\text{J, O}^3, \text{H, Aq})$ stützt sich demnach nur auf die für Wasser und Jodwasserstoff gefundenen und oben mitgetheilten Zahlen. Es resultirt

$$(\text{J, O}^3, \text{H, Aq}) = 55884^\circ.$$

b) *Die Bildung der Jodsäure.* Wenn unterchlorige Säure auf Jodwasserstoffsäure in wässeriger Lösung reagirt, und mehr als 3 Mol. Cl O H für jedes Mol. Jodwasserstoff zugegen sind, so bilden sich Jodsäure und Chlorwasserstoff:



Die Wärmetönung ist aus folgenden Gliedern zusammengesetzt:

$$(3 \text{ Cl Aq, J H Aq}) = \begin{cases} \text{J, O}^3, \text{H, Aq} + 3 (\text{Cl, H, Aq}) \\ - (\text{J, H, Aq}) - 3 (\text{Cl, O, H Aq}). \end{cases}$$

Die Berechnung verlangt nur Kenntniß der Bildungswärme der Chlor- und Jodwasserstoffsäure und der unterchlorigen Säure; die letzte GröÙe darf wohl nach der oben mitgetheilten doppelten Bestimmung als genau bekannt betrachtet werden, die übrigen sind schon oben mitgetheilt. Nun ist nach den unten mitgetheilten Versuchen

$(3 \text{ Cl Aq, J H Aq}) = 70682^\circ$ Versuch No. 568 — 69 und wenn wir dann den oben bestimmten Werth

$$(\text{Cl, O, H, Aq}) = 29878^\circ$$

benutzen, resultirt

$$(\text{J, O}^3, \text{H, Aq}) = 55542^\circ.$$

Für die Affinität zwischen den Bestandtheilen der Jodsäure haben wir demnach die beiden folgenden Werthe, von welchen der eine durch Zersetzung, der andere durch Bildung der Jodsäure erhalten worden ist:

$$(J, O^3, H, Aq) = \begin{cases} a \dots 55884^{\circ} \\ b \dots 55542 \\ \text{Mittel } 55713^{\circ} \end{cases}$$

Der Mittelwerth dieser nur wenig von einander abweichenden Resultate darf wohl als endgültig angenommen werden.

C. Die Oxydation der Zinnchlorüre.

5. Wenn Chlor in eine wässrige Lösung von Zinnchlorür geleitet wird, so ist die Wärmetönung, wie es Hr. Berthelot zuerst nachgewiesen hat, variabel, je nachdem die Lösung eine größere oder geringere Menge Chlorwasserstoffsäure enthielt. Hr. Berthelot sucht dieses Phänomen dadurch zu erklären, daß sich theils „basisches Salz“ in der Lösung bilde, theils eine Bildung von unterchloriger Säure stattfinde. Meinen Untersuchungen zufolge kann die unterchlorige Säure nicht neben Zinnchlorür in der Lösung existiren und ich bin der Meinung, daß das Phänomen in anderer Art erklärt werden muß. Wenn Chlor in Zinnchlorürlösung geleitet wird, so daß noch ein Rest von Zinnchlorür in der Lösung bleibt, so resultirt eine Flüssigkeit, die um so stärker gelb gefärbt ist, als der Gehalt der Lösung an freier Chlorwasserstoffsäure geringer ist. Dieses scheint mir dadurch erklärt zu werden, daß sich bei der Reaction des Chlors auf Zinnchlorürlösung theilweise Metazinnsäure bildet. Die Lösungen verlieren selbst nach vielen Tagen nicht ihre gelbe Farbe. Wird aber Chlorwasserstoffsäure in hinlänglicher Menge zur gelben Flüssigkeit hinzugesetzt, so verschwindet die Farbe allmählig und es resultirt eine farblose Flüssigkeit, welche demnach die Zinnsäure in derselben Modification enthält, wie sie in der ebenfalls farblosen Lösung des Zinnchlorürs in Wasser enthalten ist.

Ich habe mich davon überzeugt, daß selbst 4 Mol. Chlorwasserstoff für jedes Mol. Zinnchlorür nicht völlig eine gelbe Färbung bei der Wirkung des Chlors verhindern können.

Da bei Reductionsversuchen mit Zinnchlorür auf nassem Wege sich ungefärbte Lösungen bilden, so war es nothwendig zur Bestimmung der Oxydationswärme des Zinnchlorürs das Chlor zu verlassen und andere Reactionen zu wählen, um einen Werth zu erhalten, der für spätere Anwendungen dienen kann.

6. Ich habe die Oxydationswärme des Zinnchlorürs nach drei verschiedenen Methoden bestimmt; *erstens* durch die Reaction von unterchloriger Säure auf Zinnchlorür, wo der Werth nur von der Bildungswärme der unterchlorigen Säure abhängig wird; *zweitens* durch die Reaction von Jodsäure auf Zinnchlorür, wodurch der Werth nur von demjenigen der Jodsäure abhängig wird, und der Werth der Jodsäure ist in der einen Versuchsreihe unabhängig von der unterchlorigen Säure bestimmt; *drittens* habe ich die Oxydationswärme durch eine Versuchsreihe ganz unabhängig von anderen Werthen bestimmt, wie ich es unten besprechen werde.

Erste Methode. Die Oxydation des Zinnchlorürs durch unterchlorige Säure geht sehr leicht vor sich in verdünnten Lösungen; ich habe mit einem kleinen Ueberschuß von Zinnchlorür gearbeitet, so daß die unterchlorige Säure vollständig reducirt wurde. Die Zinnchlorürlösung hatte 2 Mol. freien Chlorwasserstoff und entsprach demnach der Formel $\text{Sn Cl}^4 \text{H}^3$. Das Resultat der im Anfang mitgetheilten Versuche war folgender:

$$(\text{Sn Cl}^4 \text{H}^3 \text{Aq}, \text{ClOHAq}) = 75048^\circ. \text{ Versuch No. 570—71.}$$

Die Reaction läßt sich folgendermaßen auffassen:



Die Wärmetönung wird demnach:

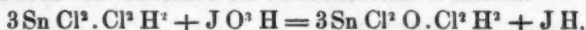
$$75048^\circ = (\text{Sn Cl}^4 \text{H}^3 \text{Aq}, \text{O}) + \text{Cl}, \text{H}, \text{Aq}) - \text{Cl}, \text{O}, \text{H}, \text{Aq}).$$

Die letzte Differenz ist nach dem oben Mitgetheilten 9437° und wir erhalten demnach

$$(\text{Sn Cl}^4 \text{ H}^2 \text{ Aq}, \text{ O}) = 65611^\circ$$

als die Oxydationswärme des Zinnchlorürs in saurer Lösung.

Zweite Methode. Die Reduction der Jodsäure mittelst Zinnchlorür, welches freien Chlorwasserstoff enthält, geht ebenfalls leicht vor sich, indem 3 Moleküle Zinnchlorür das Molekül der Jodsäure zu Jodwasserstoff reduciren:



Die calorische Reactionsformel wird

$$\begin{aligned} (3 \text{ Sn Cl}^4 \text{ H}^2 \text{ Aq}, \text{ J O}^3 \text{ H Aq}) &= 3 (\text{Sn Cl}^4 \text{ H}^2 \text{ Aq}, \text{ O}) \\ &+ (\text{J}, \text{ H}, \text{ Aq}) - (\text{J}, \text{ O}^3, \text{ H}, \text{ Aq}). \end{aligned}$$

Nach den im Anhang mitgetheilten Versuchen habe ich folgenden Werth gefunden

$$(3 \text{ Sn Cl}^4 \text{ H}^2 \text{ Aq}, \text{ J O}^3 \text{ H Aq}) = 155488^\circ \text{ Vers. No. 572} - 73$$

und es resultirt demnach

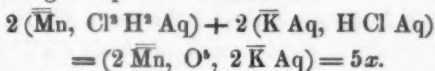
$$\begin{aligned} 3 (\text{Sn Cl}^4 \text{ H}^2 \text{ Aq}, \text{ O}) + 13171 - 55713 &= 155488^\circ \\ (\text{Sn Cl}^4 \text{ H}^2 \text{ Aq}, \text{ O}) &= 66010^\circ. \end{aligned}$$

Dieser Werth ist 6 pro Mille größer als der nach der ersten Methode bestimmte.

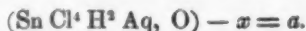
Dritte Methode. Wenn *erstens* ein Molekül einer sauren Zinnchlorürlösung mit übermangansaurem Kali oxydirt, *zweitens* ein Molekül derselben Zinnlösung mit einer Chlorwasserstoff enthaltenden Lösung von Wasserstoffhyperoxyd oxydirt wird, und *drittens* ein Molekül der letztgenannten Lösung mit übermangansaurem Kali unter Sauerstoffentwicklung zersetzt wird, so findet eine eigenthümliche Relation zwischen den diesen drei Reactionen entsprechenden Wärmetönungen statt. Addirt man die Wärmetönungen der beiden ersten Reactionen und subtrahirt von der Summe die Wärmetönung der dritten Reaction, so resultirt das Doppelte der Oxydationswärme des Zinnchlorürs, und man erhält demnach diesen Werth ohne daß die Benutzung anderer Werthe nöthig ist, d. h. unabhängig von der Bildungswärme des Wassers, der Chlorwasserstoffsäure und

anderen Werthen, die sonst bei den Berechnungen auftreten¹⁾).

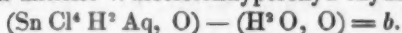
Es läßt sich die Richtigkeit dieses Schlusses leicht darlegen. Wenn übermangansaures Kali, $\text{Mn}^2\text{O}^5\text{K}^3$, bei Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure und unter Abgabe von 5 Atomen Sauerstoff zersetzt wird, so bilden sich 2 Mol. Manganchlorür und 2 Mol. Chlorkalium. Die Wärmetönung entspricht der Formel



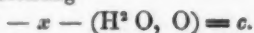
Die Wärmetönung der ersten Reaction, in welcher Zinnchlorür durch übermangansaures Kali oxydirt wird, ist demnach



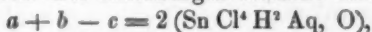
Die Wärmetönung der zweiten Reaction, in welcher Zinnchlorür mittelst Wasserstoffhyperoxyd oxydirt wird, ist



Bei der dritten Reaction, wo Chlorwasserstoff haltender Wasserstoffhyperoxyd auf übermangansaures Kali reagirt, werden diese beiden Körper zersetzt, indem sich ebenfalls Wasser, Manganchlorür und Chlorkalium bilden und es ist die Wärmetönung

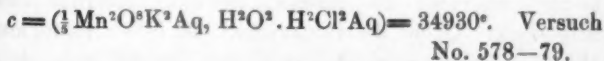
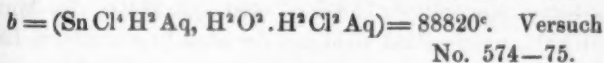
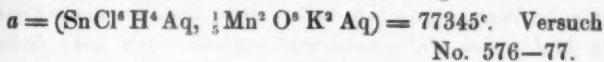


Aus diesen drei Gleichungen resultirt nun



d. h. das Doppelte der Oxydationswärme des Zinnchlorürs.

Das Detail der Versuche habe ich im Anfang mitgetheilt; die Resultate derselben sind die folgenden:



1) Es ist dieses nur ein Beispiel einer Methode, die ich die Kreismethode nenne; leider sind bis jetzt nur wenige derartige Kreisprocesse bekannt.

hieraus folgt dann

$$a + b - c = 166165 - 34930 = 131235$$

$$(\text{Sn Cl}^4 \text{ H}^2 \text{ Aq, O}) = 65617^\circ.$$

7. Wir haben nun die Oxydationswärme des Zinnchlorürs nach drei von einander unabhängigen Methoden bestimmt, die Resultate sind folgende:

$$(\text{Sn Cl}^4 \text{ H}^2 \text{ Aq, O}) = \begin{cases} 1. \text{ Methode } 65611^\circ \\ 2. \text{ Methode } 66010 \\ 3. \text{ Methode } 65617 \\ \text{Mittel } 65746^\circ. \end{cases}$$

Wie man sieht, stimmen diese Werthe gut mit einander überein, und man darf deshalb annehmen, daß der Mittelwerth der Wahrheit sehr nahe liegt.

Aus diesem Werth berechnet sich nun leicht die Wärmetönung, welche resultiren würde, wenn die *Zinnchlorürlösung mittelst gasförmigen Chlors oxydirt* würde, und wenn sich keine abnorme Zinnsäure bildete. Es ist nämlich

$$(\text{Sn Cl}^4 \text{ H}^2 \text{ Aq, Cl}^2) = (\text{Sn Cl}^2 \text{ H}^2 \text{ Aq, O}) + 2 (\text{Cl, H, Aq}) - (\text{H}^2, \text{O}).$$

Da nun die letzte Differenz nach den mitgetheilten Daten

$$2 \cdot 39315 - 68357 = 10273^\circ$$

beträgt, so resultirt

$$(\text{Sn Cl}^4 \text{ H}^2 \text{ Aq, Cl}^2) = 76019^\circ.$$

Ich habe versucht diesen Werth direct zu bestimmen; die Versuche haben aber keine unter sich übereinstimmende Werthe gegeben, selbst wenn die Zinnchlorürlösung 4 Mol. freien Chlorwasserstoff enthielt. Ich habe Zahlen erhalten wie 76100, 76800, 75400 und 76400, im Mittel 76200°, welche Zahl wohl mit der oben bestimmten in Einklang steht, aber die einzelnen Resultate differiren ziemlich stark. Ueber die Genauigkeit des oben bestimmten Werthes 76019° kann aber wohl kein Zweifel seyn, da er nach drei, von einander unabhängigen Methoden mit übereinstimmenden Resultaten gefunden ist.

Der Werth 76019° weicht aber stark von dem von Hrn. Berthelot in *Bull. soc. chem.* Bd. XX p. 115 gegebenen 78600° ab. Ich bin der Meinung, daß die Ursache der von Hrn. Berthelot gefundenen größeren Zahl darin liegt, daß er die spezifische Wärme der resultirenden Lösung zu gering geschätzt hat. Lösungen, die einen größeren Gehalt an Chlorwasserstoffsäure enthalten, haben nämlich eine verhältnißmäßig sehr niedrige spezifische Wärme und das calorimetrische Aequivalent solcher Lösungen ist bedeutend geringer, als der Wassergehalt der Lösungen. Da Hr. Berthelot kein Detail bezüglich der Versuche mitgetheilt hat, läßt sich eine Berechnung nicht durchführen. Jedenfalls muß aber der von Ihm angegebene Werth zu hoch seyn.

D. Das Wasserstoffhyperoxyd als Oxydationsmittel.

8. Meine oben mitgetheilten Versuche über die Reduction von Wasserstoffhyperoxyd durch Zinnchlorür haben für diesen Proceß eine Wärmeentwicklung von 88820° gegeben. Nun ist nach dem sub. 7 Entwickelten die Oxydationswärme des Zinnchlorürs 65746°, und es resultirt dann als Differenz der beiden Zahlen

$$(H^2 O, O) = - 23074^{\circ}$$

d. h. die Wärmeentwicklung bei der Zersetzung des Wasserstoffhyperoxyd in Sauerstoff und Wasser beträgt 23074°. Da ferner die Bildungswärme des Wassers 68357 ist, wird diejenige des Hyperoxyds

$$(H^2, O^2) = (H^2, O) + (H^2 O, O) = 45283^{\circ}$$

wenn es aus Wasserstoff und Sauerstoff gebildet wird. Wird ferner Wasserstoffhyperoxyd durch Wasserstoff zu Wasser reducirt, so ist die Wärmetönung

$$(H^2 O^2 \text{ Aq}, H^2) = 2 (H^2, O) - (H^2, O^2) = 91431^{\circ},$$

welche Werthe mit meinen früher mitgetheilten übereinstimmend sind.

E. Das übermangansaure Kali als Oxydationsmittel.

9. Die Wärmetönung bei der Zersetzung des übermangansäuren Kali läßt sich nach den mitgetheilten Gröfsen berechnen. Wenn das Salz in einer Chlorwasserstoff enthaltenden Lösung unter Abgabe von 5 Atomen Sauerstoff zersetzt wird, so ist die Wärmetönung

$$2(\overline{\text{Mn}}, 2\text{HClAq}) + 2(\overline{\text{K}}\text{Aq}, \text{HClAq}) \\ - (2\overline{\text{Mn}}, \text{O}^s, 2\overline{\text{K}}\text{Aq}) = 5 Q.$$

Ich werde diesen Werth mit $5Q$ bezeichnen; es ist demnach Q der Werth, welcher einem Atom Sauerstoff entspricht. Nun haben wir für die Zersetzung des übermangansäuren Kali mittelst Zinnchlorür nach §. 6

$$(\text{SnCl}^6\text{H}^s\text{Aq}, \frac{1}{2}\text{Mn}^2\text{O}^s\text{K}^2\text{Aq}) \\ = 77345^\circ (\text{SnCl}^6\text{H}^3\text{Aq}, \text{O}) + Q$$

und es resultirt dann

$$Q = 77345 - 65746^\circ = 11599^\circ.$$

Dieselbe Gröfse läßt sich aber aus einem andern Prozesse finden. Oben haben wir für die Zersetzung des übermangansäuren Kalis mittelst Wasserstoffhyperoxyd gefunden:

$$(\frac{1}{5}\text{Mn}^2\text{O}^s\text{K}^2\text{Aq}, \text{H}^2\text{O}^2, \text{H}^2\text{Cl}^2\text{Aq}) \\ = 34930^\circ = -(\text{H}^2\text{O}, \text{O}) + Q$$

und es resultirt demnach

$$Q = 34930^\circ - 23074^\circ = 11856^\circ.$$

Für die Zersetzung des übermangansäuren Kalis in chlorwasserstoffsaurer Lösung unter Abgabe von 5 Atomen Sauerstoff, resultirt demnach für jedes Atom Sauerstoff

$$\frac{1}{5}(\text{Mn}^2\text{O}^s\text{K}^2\text{Ag}, 6\text{HClAq}) = \begin{cases} a \dots 11599^\circ \\ b \dots 11856^\circ \end{cases} \\ \text{Mittel } 11727^\circ.$$

Wird anstatt Chlorwasserstoffsäure Schwefelsäure zu der Zersetzung benutzt, so wird die Wärmetönung um

2170° gröfser, wie ich es schon früher besprochen habe; es ist dann

$$\frac{1}{2}(\overline{\text{Mn}}^2\text{O}^8\text{K}^2\text{Aq}, 3\text{SO}^3\text{Aq}) = 13897^\circ.$$

Da die Neutralisationswärme des Manganoxyduls und Kalihydrats nach meinen früheren Bestimmungen bekannt sind, so resultirt für die Bildungswärme des übermangansauren Kalis aus Manganoxydul, Kalihydrat und Sauerstoff

$$(2\overline{\text{Mn}}, \text{O}^8, 2\overline{\text{K}}\text{Aq}) = 73400 - 5 \cdot 11727 = 14765.$$

10. Die Wärmetönung, die bei der Zersetzung des obermangansauren Kalis *unter Entwicklung von 3 Atomen Sauerstoff* und Bildung von Manganhyperoxyd erfolgt, läfst sich ganz in der Art berechnen, wie ich es in meiner Abhandlung XII, §. 13 gezeigt habe, nur dafs wir den neuen Werth für $(2\overline{\text{Mn}}, \text{O}^8, 2\overline{\text{K}}\text{Aq})$ und ebenfalls den unten bestimmten Werth

$$(2\text{Fe SO}^4\text{Aq}, \text{O}, \text{SO}^3\text{Aq}) = 38490^\circ$$

anstatt die dort benutzten einführen. Es resultirt dann aus der Zersetzung des Mangansulphats durch übermangansaures Kali für $(\overline{\text{Mn}}, \text{O})$ der Werth *a*, und aus der Zersetzung von Manganhyperoxyd durch schwefelsaures Eisenoxydul für dieselbe Reaction der Werth *b*, nämlich

$$(\overline{\text{Mn}}, \text{O}) = \begin{cases} \text{aus } a \dots 21249^\circ \\ \text{aus } b \dots 21774 \\ \text{Mittel } 21511^\circ. \end{cases}$$

Die dort angegebene Berechnung

$$2(\overline{\text{Mn}}, \text{O}) + (2\overline{\text{Mn}}\text{O}, \text{O}^8, 2\overline{\text{K}}\text{Aq}) = 2\overline{\text{Mn}}, \text{O}^8, 2\overline{\text{K}}\text{Aq})$$

führt dann zum Resultat

$$(2\overline{\text{Mn}}\text{O}, \text{O}^8, 2\overline{\text{K}}\text{Aq}) = -28257^\circ.$$

Die Zersetzung ist demnach von einer Wärmeentwicklung begleitet, die für jedes Sauerstoffatom 9419° beträgt.

F. Die Oxydationswärme des Eisenchlorürs.

11. Die Oxydationswärme des Eisenchlorürs habe ich *nach drei verschiedenen Methoden bestimmt*, indem die Oxydation wohl durch unterchlorige Säure, als durch übermangansaures Kali und durch gasförmiges Chlor vollzogen wurde. Ich werde hier die Resultate mittheilen.

a) *Reduction von unterchloriger Säure* mittelst Eisenchlorürs. Es ist nach den im Anfang mitgetheilten Versuchen

$$(\text{Fe}^2 \text{Cl}^6 \text{H}^4 \text{A}, \text{Cl O H Aq}) = 54993^\circ \text{ Vers. No. 580} - 81$$

Das nun nach Abschnitt A

$$(\text{Cl}, \text{H}, \text{Aq}) - (\text{Cl}, \text{O}, \text{H}, \text{Aq}) = 9437^\circ$$

ist, so resultirt

$$(\text{Fe}^2 \text{Cl}^6 \text{H}^4 \text{Aq}, \text{O}) = 54993^\circ - 9437^\circ = 45556^\circ.$$

b) *Reduction von übermangansaurem Kali* mittelst Eisenchlorür. Es ist nach dem ebenfalls mitgetheilten Versuch

$$(\text{Fe}^2 \text{Cl}^6 \text{H}^4 \text{Aq}, \frac{1}{2} \text{Mn}^2 \text{O}^8 \text{K}^2 \text{Aq}) = 56715^\circ.$$

Versuch No. 582 — 83.

Nun ist nach Abschnitt F

$$\frac{1}{2} (\text{Mn}^2 \text{O}^8 \text{K}^2 \text{Aq}, \text{Cl H Cl Aq}) = 11727^\circ$$

und es resultirt dann

$$(\text{Fe}^2 \text{Cl}^6 \text{H}^4 \text{Aq}, \text{O}) = 56715^\circ - 11727^\circ = 44988^\circ.$$

c) *Oxydation von Eisenchlorür mittelst gasförmigen Chlors*. Nach dem im Anfang mitgetheilten Versuch ist

$$(\text{Fe}^2 \text{Cl}^6 \text{H}^2 \text{Aq}, \text{Cl}^2) = 55480^\circ \text{ Vers. No. 584} - 85.$$

Da nun ferner

$$\begin{aligned} (\text{Fe}^2 \text{Cl}^6 \text{H}^4 \text{Aq}, \text{O}) - (\text{H}^2, \text{O}) + 2(\text{Cl}, \text{H}, \text{Aq}) \\ = (\text{Fe}^2 \text{Cl}^6 \text{H}^2, \text{Aq}, \text{Cl}^2) \end{aligned}$$

und da

$$2(\text{Cl}, \text{H}, \text{Aq}) - (\text{H}^2, \text{O}) = 10273^\circ$$

so resultirt

$$(\text{Fe}^2 \text{Cl}^6 \text{H}^4 \text{Aq}, \text{O}) = 55480 - 10273^\circ = 45207^\circ.$$

12. Die Oxydationswärme des Eisenchlorürs ist demnach nach diesen drei Methoden bestimmt die folgende

$$(\text{Fe}^3 \text{Cl}^3 \text{H}^4 \text{Aq}, \text{O}) = \begin{cases} a \dots 45556^\circ \\ b \dots 44988 \\ c \dots 45207 \\ \text{Mittel } 45250^\circ. \end{cases}$$

Addiren wir zu dieser Zahl die oben besprochene Differenz 10273°, so resultirt als Mittel

$$(\text{Fe}^3 \text{Cl}^3 \text{H}^4 \text{Aq}, \text{Cl}^3) = 55523^\circ.$$

Aus diesen Zahlen läßt sich die Wärmeentwicklung berechnen, welche der *Oxydation des Eisenoxydulhydrat* entspricht, wenn es durch Sauerstoff in Oxydhydrat umgebildet wird. Es ist nämlich

$$\begin{aligned} (\text{Fe}^3 \text{Cl}^3 \text{H}^4 \text{Aq}, \text{O}) &= (2\overline{\text{Fe}}, \text{O}) + (2\overline{\text{Fe}}, 8\text{H Cl Aq}) \\ &\quad - 2(\overline{\text{Fe}}, 4\text{H Cl Aq}) \\ 45250 &= (2\overline{\text{Fe}}, \text{O}) + 33450 - 42780^\circ. \end{aligned}$$

Diese beiden letzten Zahlen sind meiner Abhandlung X (diese Annal. Bd. 143, S. 529) entlehnt. Es resultirt demnach

$$(2\overline{\text{Fe}}, \text{O}) = 54580^\circ$$

als Oxydationswärme des Eisenoxydulhydrats.

Ferner läßt sich die *Oxydationswärme des schwefelsauren Eisenoxyduls* berechnen. Es ist

$$\begin{aligned} (2\text{FeSO}^4 \text{Aq}, \text{O}, \text{SO}^4 \text{Aq}) &= (2\overline{\text{Fe}}, \text{O}) + (2\overline{\text{Fe}}, 3\text{SO}^4 \text{Aq}) \\ &\quad - 2(\overline{\text{Fe}}, \text{S O}^3 \text{Aq}) = 54580 + 33750 - 49840. \end{aligned}$$

Die letzten Zahlen sind der nämlichen Abhandlung entlehnt. Es resultirt

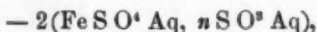
$$(2\text{FeSO}^4 \text{Aq}, \text{O}, \text{SO}^4 \text{Aq}) = 38490^\circ.$$

Während demnach die Wärmeentwicklung bei der Oxydation des Eisensulphats durch Sauerstoff 38490° für jedes Atom Sauerstoff beträgt, wird die Wärme um die besprochene Differenz 10273 größer, wenn die Oxydation durch Chlor vollzogen wird; es ist demnach

$$(2\text{FeSO}^4 \text{Aq}, \text{Cl}^3) = 48763^\circ.$$

Dieser Werth gilt für die Oxydation in neutraler Flüssigkeit; ist ein Ueberschuß von Schwefelsäure zugegen,

so wird die Wärmetönung größer, denn es addirt sich zur genannten Zahl der Werth



welcher schon für $n = 1$, d. h. wenn 1 Mol. freie Säure für jedes Mol. Eisensulphat zugegen, 1790° beträgt und mit n wächst. Hr. Berthelot hat l. c. für die Reaction von Chlor auf Eisensulphat Werthe zwischen 40800 und 54800 $^{\circ}$ gefunden, die hohen Werthe, wenn ein großer Ueberschuß von Säure zugegen war. Meine Bestimmung 48713° gilt für die normale Lösung und darf wohl als genau angesehen werden, da sie sich auf die dreifache Bestimmung stützt.

G. Die Chromsäure als Oxydationsmittel.

13. Die Wärmetönung bei der Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd ist mittelst Zinnchlorür bestimmt worden, und da ich die Oxydationswärme dieses Körpers corrigirt habe, muß diese neue Zahl in die Berechnung eingeführt werden. Meine mitgetheilten Versuche haben gegeben

$(3\text{SnCl}^{\text{H}^{\text{Aq}}}, 2\text{CrO}^{\text{Aq}}) = 219560^{\circ}$ Vers. No. 552—53
und es demnach

$$219560 = 3(\text{SnCl}^{\text{H}^{\text{Aq}}}, \text{O}) + (2\overline{\text{Cr}}, 6\text{HCl}^{\text{Aq}}) - (2\overline{\text{Cr}}, \text{O}^{\text{Aq}}) \\ = 3.65746 \quad + \quad 41190 \quad - (2\overline{\text{Cr}}, \text{O}^{\text{Aq}})$$

und es resultirt dann

$$(2\overline{\text{Cr}}, \text{O}^{\text{Aq}}) = 18868^{\circ},$$

woraus dann mit Hülfe der von mir früher publicirten Zahlen die Werthe für die übrigen Reactionen sich berechnen lassen.

H. Tabellarische Uebersicht der Resultate.

14. Die in meiner Abhandlung XII „Ueber die Reductions- und Oxydationsmittel“ Lit. K mitgetheilten Tafeln sind nach dem oben Entwickelten durch folgende zu ersetzen.

Tafel II. Reactionseonstanten der Reductionsmittel.

Der Proceß	Q	
(SO ² Aq, Cl ²)	73907 ^e	} für 1 Mol. Chlor
(Fe ² Cl ² H ² Aq, Cl ²)	55523	
(2 Fe SO ⁴ Aq, Cl ²)	48763	
(Sn Cl ⁴ H ² Aq, Cl ²)	76019	
(SO ² Aq, O)	63634	} für 1 At. Sauerstoff
(Fe ² Cl ² H ² Aq, O)	45250	
(2 Fe SO ⁴ Aq, O, SO ⁴ Aq)	38490	
(Sn Cl ⁴ H ² Aq, O)	65746	

Tafel III. Reactionseonstanten der Oxydationsmittel.

Reaction	Q	Disponible Sauerstoff- atome	Q pro 1 At. Sauerstoff
(Cl ² , H ² , Aq) — (H ² , O)	10273 ^e	1	10273 ^e
(Br ² , H ² , Aq) — (H ² , O)	—11605	1	—11605
(Br ² , Aq, H ²) — (H ² , O)	—12683	1	—12683
(Cl, H, Aq) — (Cl, O, H, Aq)	9473	1	9437
(Mn ² O ³ K ² Aq, 6 H Cl Aq)	58635	5	11727
(Mn ² O ³ K ² Aq, 3 SO ³ Aq)	69485	5	13897
(Mn ² O ³ K ² Aq, 2 H Cl Aq)	55757	3	18586
(Mn ² O ³ K ² Aq, SO ³ Aq)	59547	3	19849
(Mn O, SO ³ Aq)	4969	1	4969
(2 Cr O ³ Aq, 3 SO ³ Aq)	30452	3	10151
—(2 Mn O, O ³ , 2 K Aq)	28257	3	9419
—(2 Mn, O ³ , 2 K Aq)	—14765	5	—2953
—(Mn, O)	—21511	1	—21511
—(2 Cr, O ³ , Aq)	—18868	3	—6289
—(H ² O, O, Aq)	+23074	1	+23074
—(J H Aq, O ³)	—42542	3	—14181

Experimentelle Beilagen.

a. Die Reaction von Chlor auf wässrige Natronlösung.

14. In einen etwa 1,5 Litr. fassenden Platinkolben, der mit den nöthigen Utensilien versehen ist, wie ich es früher beschrieben habe, wurde eine Natronlösung, dessen Stärke

$$\text{Na O H Aq} = 7228 \text{ Gr.}$$

war, mit trockenem Chlorgas theilweise gesättigt, so daß ein Ueberschuß an Natron in der Flüssigkeit blieb. Der ganze Apparat wurde vorher und nach dem Versuche gewogen, um die absorbirte Chlormenge annähernd zu bestimmen. Die genaue Bestimmung derselben wurde durch Titriren mit Zinnchlorür und übermangansaurem Kali bestimmt; die Stärke dieser Lösungen war

$$\frac{1}{2} \cdot \text{Mn}^2 \text{ O}^6 \text{ K}^2 \text{ Aq} = 14734 \text{ Gr.}$$

$$\text{Sn Cl}^6 \text{ H}^4 \text{ Aq} = 6758 \text{ „}$$

Es wurde eine willkürliche Quantität der Zinnlösung abgewogen, mit einer zur vollständigen Oxydation derselben nicht hinreichenden Quantität der durch den Versuch erhaltenen Lösung von unterchlorigsaurem Natron versetzt, und zuletzt die Oxydation durch übermangansaures Kali vollzogen. Das Gewicht dieser drei Quantitäten ist in den Tafeln folgendermaßen bestimmt:

- α das Gewicht der Zinnchlorürlösung,
- β dasjenige des unterchlorigsauren Natrons,
- γ dasjenige des übermangansauren Kalis,
- Q die daraus resultirende Concentration der Lösung des unterchlorigsauren Natrons, d. h. wie groß das Gewicht der Flüssigkeit seyn muß, um 1 Mol. unterchloriger Säure zu enthalten. Ferner bezeichnet
- A das Gewicht der Natronlösung,
- B das Gewicht des absorbirten Chlors,
- a das calorische Aequiv. der resultirenden Flüssigkeit,
- p das calorische Aequiv. des Calorimeters,
- T die Temperatur der Luft,

t_1 diejenige der Natronlösung beim Anfang,
 t_2 diejenige derselben beim Schluß der Versuche,
 R das Resultat für ein Mol. Chlor.

Die Berechnung geschieht folgendermaßen

$$Q = \frac{\beta}{\frac{\alpha}{6758} - \frac{\gamma}{14734}}$$

$$R = \frac{a+p}{A+B} (t_2 - t_1) Q.$$

(2 $\bar{\text{N}}\text{a Aq}$, 2Cl)

	No. 558	559	560
A	1200,02 Gr.	1201,02 Gr.	1199,90 Gr.
B	4,92 "	5,51 "	5,00 "
a	1195 "	1196 "	1195 "
p	16 "	16 "	16 "
T	18°,0	18°,0	18°,0
t_1	17,225	17,000	17,620
t_2	18,645	18,612	19,050
α	37,12 30,81	30,89 30,98	31,30 31,02
β	40,38 40,41	40,26 40,17	40,25 40,15
γ	46,52 32,68	28,70 28,86	33,37 32,85
Q	17296 17268	15351 15301	17012 17014
	<u>17282 Gr.</u>	<u>15326 Gr.</u>	<u>17013 Gr.</u>
R	24666°	24818°	24456°

Das Mittel dieser drei Versuche ist dann

$$(2 \bar{\text{N}}\text{a Aq}, 2\text{Cl}) = 24647^\circ.$$

b. Neutralisationswärme der unterchlorigen Säure.

15. Lösungen von Natronhydrat und unterchloriger Säure, die für jedes Molecul etwa 400 Mol. Wasser enthalten, wurden mit einander gemischt. Die Concentration der Lösungen war

$$\text{Cl O H Aq} = 7523 \text{ Gr.}$$

$$\text{Na O H Aq} = 7228 \text{ "}$$

In jedem Versuche wurde $\frac{1}{16}$ Mol. jeder Flüssigkeiten benutzt, die Säure befand sich im oberen Behälter. Das

calorimetrische Aequiv. des Calorimeters betrug 8 Gr.; für jedes Molekül, demnach $16 \cdot 8 = 128$ Gr. Die beobachteten Temperaturen waren folgende, indem t_o und t_u bezugsweise die Temperatur des oberen und des unteren Behälters bezeichnen, und t_m die Temperatur der Mischung

(Na Aq, Cl Aq)

	No. 561	562
T	17°,5	17°,5
t_o	17°,525	17°,505
t_u	16°,805	16°,965
t_m	17°,845	17°,915

Es ist zweckmässig hier die Neutralisationswärme für die Temperatur der entstandenen Mischung zu berechnen, weil diese einer normalen Temperatur von 18° am nächsten liegt. Das calorimetrische Aequivalent der ersten Flüssigkeit ist 7470, dasjenige der zweiten 7166 und das Resultat wird demnach

$$R = (t_o - t_u) 7470 + (t_m - t_u) (7166 + 128).$$

Es resultirt dann bezugsweise 9970° und 9982°, oder als Mittel

$$(\text{Na Aq, Cl Aq}) = 9976°.$$

c. Reduction der unterchlorigen Säure durch Jodwasserstoffsäure.

16. Wenn ein Ueberschufs von Jodwasserstoff zugegen ist, reagiren diese beiden Körper so auf einander, daß Jod, Wasser und Chlorwasserstoff entstehen; es werden für diese Zersetzung 2 Mol. Jodwasserstoff verbraucht. Um nicht mit freier Jodwasserstoffsäure zu arbeiten, da sie sich ziemlich schnell in der Luft zersetzt, wandte ich ein Gemisch von gleichen Molekülen Jodkalium und Chlorwasserstoffsäure an. Da die Neutralisationswärme der Chlor- und Jodwasserstoffsäure gleich groß ist, so ändert sich dadurch nicht die Wärmetönung des Processes. Die Lösungen hatten folgende Concentrationen

$$A \dots \text{Cl O H Aq} = 7461 \text{ Gr.}$$

$$B \dots \text{JK.HClAq} = 3810 \text{ „}$$

In jedem Versuch wurde $\frac{1}{17}$ Mol. unterchloriger Säure und $\frac{1}{2}$ Mol. Jodkalium benutzt.

Da die *Formel für die Berechnung* der später folgenden Werthe dieselbe seyn wird, so werde ich sie hier entwickeln. Bezeichnen wir mit

a das Gewicht der Flüssigkeit *A* der oberen Behälters,

b das Gewicht der Flüssigkeit *B* des unteren Behälters,

s_a die specifische Wärme der Flüssigkeit *A*,

s_e diejenige der gemischten Flüssigkeiten,

t_a die Temperatur der Flüssigkeit *A*,

t_b die Temperatur der Flüssigkeit *B*,

t_e die Temperatur der entstehenden Mischung,

so ist die im Calorimeter entwickelte Wärme, wenn der Proceß bei der Temperatur t_e stattfände,

$$(t_e - t_a) a \cdot s_a + (t_e - t_b) (a + b) s_e.$$

Hierzu addirt sich noch die Erwärmung des Behälters, in welchem die Mischung stattfindet. Ist das calorimetrische Aequiv. des Behälters p , so ist diese Gröfse

$$(t_e - t_b) p.$$

Wenn nun in jedem Versuche $\frac{1}{16}$ Mol. der fraglichen Substanz (hier der unterchlorigen Säure) reagirt, so wird die Wärmetönung für das Molekül berechnet

$$R = (t_e - t_a) n \cdot a \cdot s_a + (t_e - t_b) n (a + b) s_e + p \quad (1)$$

Da t_b und t_a immer einander nahe liegen — es sind die Temperaturen der zu mischenden Flüssigkeiten — so wird das zweite Product den wesentlichsten Einfluß auf das Resultat ausüben. Wenn die specifische Wärme der fraglichen Flüssigkeiten nicht bekannt ist, so läßt sie sich nach meinen Untersuchungen (diese Annal. Bd. 142, S. 337) annähernd berechnen.

Wenn das Gewicht N eines Körpers in V Theilen Wasser gelöst, und die specifische Wärme der Lösung s ist, so bezeichnet

$$q = (N + V) s$$

diejenige Wassermenge, welche zur Erwärmung dieselbe Wärmemenge wie die Lösung erfordert. Ich nenne die-

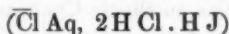
sen Werth *das calorimetrische Aequivalent der Flüssigkeit*.
Setzen wir nun

$$q = (N + V) s = V - x,$$

so wird es für fast alle verdünnte Lösungen eine positive GröÙe, d. h. die Lösung erfordert zur Erwärmung eine geringere Wärmemenge als das Wasser, welches in der Lösung enthalten ist.

Die erste Approximation ist demnach $q = V$ zu setzen, und diese wird hinreichen, wenn es sich nur um kleine, wenig aufs Hauptresultat influirende GröÙen handelt; in anderen Fällen muß aber x mit in die Berechnung gezogen werden, wie ich es im vorliegenden Beispiele zeigen werde.

Die Versuche über die Reduction der unterchlorigen Säure mittelst Jodwasserstoff sind die folgenden.



$$a = \frac{1}{17} \text{ Mol. Cl O H} = 438,9 \text{ Gr.}$$

$$b = \frac{1}{8} \text{ Mol. H Cl} \cdot \text{K J} = 476,2 \text{ Gr.}$$

$$p = 8 \text{ Gr.} \quad n = 17.$$

	No. 563	564
T	18°,0	18°,0
t_1	18°,155	18°,060
t_2	17°,920	17°,850
t_3	21°,430	21°,355

Aus diesen Zahlen soll nun die Wärmetönung pro Mol. Cl O H Aq berechnet werden. Es ist

$$a \cdot n = 438,9 \cdot 17 = 7461 = \text{Cl O H Aq} = A.$$

Das Gewicht von einem Molekül Cl O H ist $52 = N$; das Gewicht des Wassers der Lösung ist $7409 = V = q_1$, als die erste Approximation, welche für diesen Fall ausreicht, da q_1 nur mit $(t_1 - t_2)$ multiplicirt werden soll. Das Gewicht der entstandenen Mischung ist pro Molekül Cl O H

$$17 (438,9 + 476,2) = 15557 = C.$$

Da 2 Mol. Jodwasserstoff und 1 Mol. unterchloriger Säure sich folgendermaßen umsetzen

$J^2 H^2 + Cl O H = J^2 + H^2 O + Cl H$,
so hat die Lösung C folgende Zusammensetzung

$$2 K Cl + J^2 + H Cl + \frac{1}{2} K J . H Cl + V = 15557 \text{ Gr.}$$

es bleibt nämlich der Ueberschuß von $\frac{1}{2}$ Mol. $K J . H Cl$ unverändert in der Lösung. Das calorimetrische Aequiv. dieser Lösung berechnet sich nun folgendermaßen

	N	x
für J^2	245	- 14
2 K Cl	149	+ 48
H Cl	36	+ 32
$(\frac{1}{2} (K J . H Cl))$	25	+ 7
$N + x =$	464	+ 73 = 537.

Es wird dann

$$q. = 15557 - (N + x) = 15020 \text{ Gr.}$$

Da das Jod hier als fester Körper auftritt, muß seine Molekularwärme in Rechnung gebracht werden; deshalb ist für Jod $x = -14$. Da nun

$$n . a . s. = q.$$

$$n(a + b) s. = q.$$

$$n . p = 17,8 = 136$$

so resultirt zur Berechnung der Versuche die Formel

$$R = (t_1 - t_2) q. + (t_1 - t_2) (q. + n . p) \quad . \quad (2)$$

oder für unseren speciellen Fall

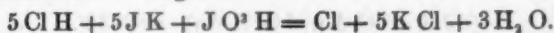
$$R = (t_1 - t_2) 7409 + (t_1 - t_2) (15020 + 136).$$

Das Resultat wird dann für die beiden Versuche beziehungsweise 51487 und 51587° oder im Mittel

$$(Cl O H Aq, 2 H J Aq) = 51537°.$$

d. Reduction der Jodsäure mittelst Jodwasserstoff.

17. Ebenso wie in den vorhergehenden Versuchen wurde anstatt reiner Jodwasserstoffsäure eine Mischung von Jodkalium und Chlorwasserstoffsäure benutzt. Die Reaction ist die folgende



In jedem Versuche wurde $\frac{1}{40}$ Mol. Jodsäure durch $\frac{1}{8}$ Mol. Jodwasserstoff reducirt. Die Stärke der Lösungen war

$$A = \text{H J O}^3 \text{ Aq} = 18328$$

$$B = \text{H Cl. K J Aq} = 3803.$$

Die Versuche selbst gaben folgende Resultate

$$(5 \text{ J K. Cl H Aq, J O}^3 \text{ H Aq})$$

$$a = \frac{1}{40} \text{ J O}^3 \text{ H Aq} = 458,2$$

$$b = \frac{1}{8} \text{ H Cl. K J Aq} = 475,4$$

$$q = 8 \text{ Gr.} \quad n = 40.$$

	No. 565	566	567
<i>T</i>	18°,5	18°,5	18°,0
<i>t.</i>	18°,580	18°,620	17°,990
<i>t.</i>	18°,650	15°,580	17°,725
<i>t.</i>	20°,900	20°,880	20°,150
<i>R</i>	83281°	83114°	83600°.

Die Berechnung wird nach der Formel (2) durchgeführt. Es ist

$$q. 18328 - \text{J O}^3 \text{ H} = 18152 \text{ Gr.}$$

Die Mischung erhält folgende Zusammensetzung und Gewicht

$$\text{Cl J} + 5 \text{ K Cl} + V = n(a + b) = 37343 \text{ Gr.}$$

Der Werth

$$q. = n(a + b)s. = n(a + b) - N - x$$

wird folgendermaßen berechnet.

$$\begin{array}{rcl} \text{Für 6 J} & \overset{N}{762} & - \overset{x}{42} \\ 5 \text{ K Cl} & 372 & + 120 \\ \hline N + x & 1134 & + 78 = 1212 \text{ Gr.} \\ & n(a + b) & = 37343 \text{ Gr.} \\ q. = n(a + b) - (N + x) & = & 36131 \text{ Gr.} \end{array}$$

Die Formel für die Berechnung wird demnach

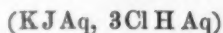
$$R = (t. - t.) 18152 + (t. - t.) (36131 + 320).$$

Das Mittel der oben angegebenen Resultate ist

$$(5 \text{ J K. H Cl Aq, J O}^3 \text{ H Aq}) = 83332°.$$

e. Bildung von Jodsäure aus Jodwasserstoff und unterchloriger Säure.

18. Zur vollständigen Oxydation des Jodwasserstoffs zu Jodsäure sind 3 Moleküle unterchloriger Säure nöthig. Anstatt Jodwasserstoff wurde Jodkalium benutzt; die Wärmetönung erleidet dadurch keine Aenderung, weil die Neutralisationswärme der Jod- und Chlorwasserstoffsäure und der Jodsäure gleich groß sind. In jedem Versuche wurde $\frac{1}{25}$ Mol. Jodkalium vollständig oxydirt. Die Einzelheiten der Versuche sind die folgenden:



$$A \quad KJ Aq = 11265$$

$$B \quad Cl O H Aq = 3615$$

$$a \quad \frac{1}{25} KJ Aq = 450,6$$

$$b \quad 450 \text{ Gr. Chlor in der Lösung}$$

$$p \quad 8 \text{ Gr.} \quad n = 25.$$

	No. 568	569
T	18°,0	18°,0
t_a	17,915	17,995
t_b	18,070	18,143
t_c	21,160	21,233
R	70722°	70642°.

Es ist für die Berechnung $q_a = 11081$ und $q_c = 22522$ gesetzt. Das Mittel der Resultate ist

$$(KJ Aq, 3Cl O H Aq) = 70682°.$$

f. Oxydation des Zinnchlorürs mittelst unterchloriger Säure.

19. Es wurde in jedem Versuche $\frac{1}{24}$ Mol. unterchlorige Säure mittelst $\frac{1}{24}$ Mol. Zinnchlorür vollständig reducirt, und es blieb demnach ein Rest von dem letzten Körper in der Lösung. Es ist demnach hier $n = 24$. Die Zinnlösung enthielt 2 Mol. freien Chlorwasserstoff. Das Detail ist folgendes:

(Sn Cl⁴ H² Aq, Cl O H Aq)

$$A \quad \text{Cl O H Aq} = 10073 \text{ Gr.} \quad a = \frac{1}{11} \text{ Mol. Cl O H Aq} = 419,7$$

$$B \quad \text{Sn Cl}^4 \text{ H}^2 \text{ Aq} = 10258 \text{ Gr.} \quad b = \frac{1}{11} \text{ Mol. Sn Cl}^4 \text{ H}^2 \text{ Aq} = 466,2$$

$$p = 8 \text{ Gr.}$$

$$n = 24$$

$$q_1 = 10019$$

$$q_2 = 20821.$$

	No. 570	571
<i>T</i>	18°,6	18°,6
<i>t</i> ₁	18,752	18,740
<i>t</i> ₂	18,800	18,950
<i>t</i> ₃	22,350	22,420
<i>R</i>	75077°	75019°

Die Berechnung des Werthes *q*, ist die folgende. Die Zusammensetzung und das Gewicht der Flüssigkeit nach den Versuchen ist

$$\text{Sn O Cl}^2 + 3 \text{ Cl H} + \frac{1}{11} \text{ Sn Cl}^4 \text{ H}^2 + V = 21262 \text{ Gr.}$$

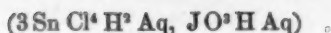
	<i>N</i>	<i>x</i>
für Sn O ² Cl ²	206	
3 Cl H	109	96
$\frac{1}{11} \text{ Sn Cl}^4 \text{ H}^2$	24	6
<hr/>		
<i>N</i> + <i>x</i> = 339 + 102 =	441	
<i>n</i> (<i>a</i> + <i>b</i>) =	21262	
<i>q</i> =	20821.	

Das Mittel der eben besprochenen Versuche ist

$$(\text{Sn Cl}^4 \text{ H}^2 \text{ Aq, Cl O H Aq}) = 75048^\circ.$$

g. Oxydation des Zinnchlorürs mittelst Jodsäure.

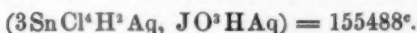
20. Die Versuche wurden ganz in derselben Weise wie die vorhergehenden durchgeführt. Das Detail ist folgendes



A	$\text{JO}^3 \text{ H Aq} = 21969 \text{ Gr.}$	$a = \frac{1}{15} \text{ JO}_3 \text{ H Aq} = 457,7$
B	$\text{Sn Cl}^4 \text{ H}^2 \text{ Aq} = 7486 \text{ Gr.}$	$b = 480 \text{ Gr. Zinnlösung}$
	$p = 8 \text{ Gr.}$	$q_a = 21793 \text{ Gr.}$
	$n = 48$	$q_b = 43760 \text{ Gr.}$

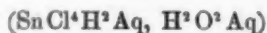
	No. 572	573
T	18°,0	18°,0
t _a	17,870	17,845
t _b	17,705	17,685
t _c	21,305	21,290
R	155323°	155653°

Es wird demnach in diesen Versuchen die Jodsäure vollständig reducirt und es bleibt ein Ueberschuß von Zinnchlorür. Das Mittel der beiden Versuche ist



h. Oxydation von Zinnchlorür mittelst Wasserstoffhyperoxyd.

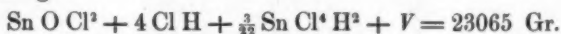
21. Die Concentration des Wasserstoffhyperoxyds wurde durch Titriren auf der Waage mittelst Zinnchlorür und übermangansauren Kalis bestimmt, alsdann mit 2 Mol. Chlorwasserstoff gemischt, auf den zweckmäßigen Verdünnungsstoff gebracht und dann nochmals titirt. Da für die Bestimmung sub 10 eine mit Chlorwasserstoff versetzte Lösung von Wasserstoffhyperoxyd benutzt werden muß, so wurde auch in der vorliegenden Bestimmung diese Flüssigkeit benutzt. Die Zinnchlorür-Lösung ist in den Versuchen im Ueberschuß, während das Wasserstoffhyperoxyd vollständig reducirt wird. Das Detail der Versuche ist folgendes:



A	$\text{H}^2 \text{ O}^2 \text{ Aq} = 11404 \text{ Gr.}$	$a = \frac{1}{15} \text{ H}^2 \text{ Cl}^3 \text{ Aq} = 456,2 \text{ Gr.}$
B	$\text{Sn Cl}^4 \text{ H}^2 \text{ Ag} = 10261 \text{ Gr.}$	$b = \frac{1}{15} \text{ Sn Cl}^4 \text{ H}^2 \text{ Aq} = 466,4 \text{ Gr.}$
	$p = 8 \text{ Gr.}$	$q_a = 11295 \text{ Gr.}$
	$n = 25$	$q_b = 22541 \text{ Gr.}$

	No. 574	575
<i>T</i>	19°,0	19°,0
<i>t_a</i>	18,755	18,855
<i>t_b</i>	18,000	18,115
<i>t_c</i>	22,282	22,387
<i>R</i>	88849	88792.

Die Flüssigkeit hat nach der Mischung die Zusammensetzung



In Analogie mit dem früher Entwickelten findet man

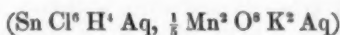
$$N + x = 387 + 137,$$

woraus dann der obere zur Berechnung benutzte Werth von *q*. folgt. Der Mittelwerth der Versuche ist

$$(\text{Sn Cl}^4 \text{ H}^2 \text{ Aq}, \text{ H}^2 \text{ O}^2 \text{ Aq}) = 88820^\circ$$

i. Oxydation von Zinnchlorür mittelst übermangansauren Kalis.

22. Die Versuche wurden ganz wie die vorhergehenden angestellt. Auch hier ist ein Ueberschuß von Zinnchlorür, so daß die Uebermangansäure völlig reducirt wird. Da 1 Mol. übermangansaures Kali ($\text{Mn}^2 \text{ O}^5 \text{ K}^2$) fünf Atom Sauerstoff abgibt, so ist das Resultat auf $\frac{1}{5}$ Mol. $\text{Mn}^2 \text{ O}^5 \text{ K}^2$ zu berechnen. Das Detail der Versuche ist folgendes:



$$A \quad \text{Mn}^2 \text{ O}^5 \text{ K}^2 \text{ Aq} = 5.10810 \text{ Gr.} \quad a = \frac{1}{5} T \cdot \frac{1}{5} \text{ Mn}^2 \text{ O}^5 \text{ K}^2 \text{ Aq} = 450,4 \text{ Gr.}$$

$$B \quad \text{Sn Cl}^6 \text{ H}^4 \text{ Aq} = 10850 \text{ Gr.} \quad b = 460 \text{ Gr. Zinnlösung}$$

$$p = 8 \text{ Gr.} \quad q_a = 10747 \text{ Gr.}$$

$$n = 24 \text{ Gr.} \quad q_n = 21338 \text{ „}$$

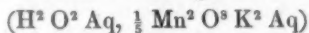
	No. 576	577
<i>T</i>	18°,2	18°,2
<i>t_a</i>	18°,125	18°,115
<i>t_b</i>	18°,300	18°,160
<i>t_c</i>	21°,805	21°,730
<i>R</i>	77344°	77345.

Das Mittel dieser beiden Versuche ist

$$(\text{Sn Cl}^6 \text{ H}^4 \text{ Aq}, \frac{1}{5} \text{ Mn}^2 \text{ O}^5 \text{ K}^2 \text{ Aq}) = 77345^\circ$$

k. Gemeinschaftliche Reduction von Wasserstoffhyperoxyd und übermangansaurem Kali.

23. Die Lösung des Wasserstoffhyperoxyd enthielt 2 Mol. Chlorwasserstoffsäure; es war ein kleiner Ueberschuss desselben zugegen, so daß die Uebermangansäure völlig reducirt wurde. Die Reduction geht genau so, daß gleich viel Sauerstoff von beiden Körpern sich abscheidet. Das Detail der Versuche ist folgendes:



$$A \quad H^2 O^2 Aq = 11400 \text{ Gr.} \quad a = \frac{1}{25} \cdot \frac{1}{5} Mn^2 O^5 K^2 Aq = 435,2$$

$$B \quad Mn^2 O^5 K^2 Aq = 5.10873 \text{ Gr.} \quad b = \frac{1}{24} H^2 O^2 \cdot H^2 Cl^2 Aq = 475$$

$$p = 8 \text{ Gr.} \quad q_a = 10810 \text{ Gr.}$$

$$n = 25 \text{ Gr.} \quad q_b = 22574 \text{ Gr.}$$

No. 578 579

$$T \quad 19^0,0 \quad 19^0,0$$

$$t_a \quad 19^0,055 \quad 19^0,065$$

$$t_b \quad 18^0,715 \quad 18^0,690$$

$$t_c \quad 20^0,415 \quad 20^0,410$$

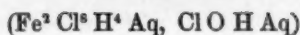
$$R \quad 35041^c \quad 36119^c$$

Das Molekül aus beiden Versuchen ist 35080°. Es bedarf aber einer kleinen Berichtigung, denn die etwa 22 Liter Flüssigkeit, welche der Mischung entsprechen, haben etwa 840°c Sauerstoff gelöst. Setzen wir die Absorptionswärme desselben zu 4000°, so beträgt die Correction 150° und das Resultat wird

$$(H^2 O^2 Aq, \frac{1}{5} Mn^2 O^5 K^2 Aq) = 34930^c.$$

l. Die Oxydation von Eisenchlorür durch unterchlorige Säure.

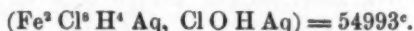
In jedem Versuche wurde 0,03 Mol. unterchloriger Säure mittelst eines geringen Ueberschusses von Eisenchlorür vollständig reducirt. Die Eisenlösung hatte die Zusammensetzung $Fe Cl^2 + 2 H Cl$. Das Detail ist folgendes:



A	Cl O H Aq = 15365 Gr.	a = 0,03 Cl O H Aq = 460,95
B	Fe ³ Cl ⁵ H ² Aq = 14300 Gr.	b = 470 Gr. Eisenlösung
	p = 8 Gr.	q _a = 15312 Gr.
	n = 33½	q _c = 30369 Gr.

	No. 580	581
T	18°,1	18°,1
t _a	18°,395	18°,240
t _b	18°,075	18°,020
t _c	20°,025	19°,930
R	54840°	55,146

Das Mittel dieser beiden Versuche ist



m. Oxydation von Eisenchlorür mittelst übermangansauren Kalis.

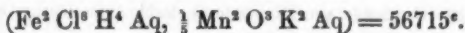
24. In jedem Versuche wurde $\frac{1}{120}$ Mol. $\text{Mn}^2 \text{O}^3 \text{K}^2$ vollständig mittelst Eisenchlorürlösung im geringen Ueberschuss reducirt. Das Detail ist folgendes:



A	Mn ² O ³ K ² Aq = 5.10810 Gr.	a = 450,4 Gr. Manganlösung
B	Fe ³ Cl ⁵ H ⁴ Aq = 11060 Gr.	b = 470,0 Gr. Eisenlösung
	p = 8 Gr.	q _a = 10847 Gr.
	n = 24	q _c = 21494 Gr.

	No. 582	583
T	18°,0	18°,0
t _a	18°,015	18°,055
t _b	18°,260	18°,225
t _c	20°,753	20°,750
R	56829°	56601°

Das Mittel der beiden Versuche ist



n. Oxydation von Eisenchlorür mittelst Chlor.

25. Eine Lösung von Eisenchlorür mit freier Chlorwasserstoffsäure $\text{Fe}^2 \text{Cl}^4 + 2 \text{Cl H}$ wurde mit gasförmigem Chlor oxydirt. Der Gehalt der Lösung an Eisenchlorür

wurde vor und nach dem Versuche mittelst übermangansauren Kalis bestimmt. In der folgenden Tafel bezeichnen m und m_1 dasjenige Gewicht der Lösung, welches vor und nach dem Versuch das der Formel Fe^2Cl^4 entsprechende Gewicht Eisenchlorür enthielt, und x den daraus berechneten Grad der Zersetzung, d. h. wie viele Moleküle Chlor die Lösung pro Molekül Fe^2Cl^4 aufgenommen hatte. Die Berechnung geschah in der Art, wie ich es bei der Reaction ($2\bar{\text{N}}\text{a Aq, Cl}^2$) besprochen habe. Das Detail ist folgendes

($\text{Fe}^2\text{Cl}^6\text{H}^2\text{Aq, Cl}^2$)

	No. 584	585
m	19900 Gr.	19943 Gr.
m_1	72210 "	204780 "
x	0,7237	0,9023
a	1550 Gr.	1120 Gr.
q_c	19511 "	19554 "
T	18°,5	18°,5
t_a	17°,700	17°,910
t_c	19°,740	20°,428
R	55580°	55380°

Das Mittel der beiden Versuche ist demnach

$$(\text{Fe}^2\text{Cl}^6\text{H}^2\text{Aq, Cl}^2) = 55480^\circ.$$

Die Berechnung geschieht nach der schon in der vorhergehenden Abhandlung bestimmten Formel

$$R = \frac{m_1 + 71}{m_1 - m} \left(q_c + \frac{m}{a} \cdot 16 \right) (t_c - t_a).$$

Alle hier mitgetheilten Bestimmungen sind bei einer 18° sehr nahe liegenden Temperatur bestimmt; es ist diese die Temperatur, welche ich bei allen meinen Arbeiten als die normale benutze, und für welche demnach die Zahlen gültig sind.

Kopenhagen, November 1873.

III. Ueber fortführende Entladungen der Elek- tricität; von Dr. W. C. Röntgen.

Die Veranlassung zu den im Folgenden mitgetheilten Untersuchungen war der Wunsch, die Erscheinungen und Bedingungen näher kennen zu lernen, welche das Auftreten der von Hrn. Kundt zuerst beobachteten, elektrischen Staubfigur auf Leitern begleiten. Es sind, soweit mir bekannt ist, über diesen Gegenstand drei Abhandlungen erschienen¹⁾; da dieselben jedoch noch manche Frage, insbesondere die nach einer genügenden Erklärung der Erscheinung, unbeantwortet lassen, halte ich eine nochmalige, eingehende Behandlung des Gegenstandes für genugsam motivirt. In der ersten dieser Abhandlungen wurde von Hrn. Kundt die Beobachtung mitgetheilt, daß jedesmal, wenn eine elektrische Entladung zwischen einer mit Lycopodium bestreuten Metallplatte und einer nahen, feinen Metallspitze in freier Luft stattfindet, auf dieser Platte nach vorsichtigem Abklopfen des überflüssigen Pulvers ein scharf begränzter, kreisförmiger Staubfleck liegen bleibt; die Figur wurde am besten auf einer rauhen Zinkplatte und bei negativer Ladung der Spitze erhalten. Aus einigen vorläufigen Versuchen erkannte der Verfasser eine Abhängigkeit der Größe dieses Kreises von dem Potentialwerth der entladenen Elektricität und von dem Abstand der Spitze von der Platte. Später veröffentlichte Herr Schneebeli einige von Hrn. Kundt in dieser Hinsicht veranlaßte, messende Versuche und Hr. Karras widmete seine Aufmerksamkeit dem speciellen Einfluß des geänderten Potentialwerthes der entladenen Elektricität. In dem Folgenden wird zuerst das von mir gesammelte Beobachtungsmaterial mitgetheilt; sodann wird ersichtlich werden, wie ich durch die erhaltenen Resultate und durch Beach-

1) Kundt, Pogg. Ann. Bd. 136, S. 612. — Karras, Pogg. Ann. Bd. 140, S. 160. — Schneebeli, Züricher Vierteljahrsschr. 1872.

tung von verwandten Erscheinungen auf eine Erklärung des Phänomens geführt wurde; und schliesslich soll gezeigt werden, daß die gewonnenen Anschauungen verwendbar sind zur Erklärung von verschiedenen Entladungserscheinungen der Elektrizität, insbesondere derjenigen, welche in letzterer Zeit von Hrn. Guthrie beschrieben wurden ¹⁾).

§. 1. *Abhängigkeit der Staubkreisdimensionen von den verschiedenen Gasen, in welchen die Entladung vorgeht.* Fig. 1 Taf. III verdeutlicht den benutzten Apparat. *A* ist eine gläserne Glocke mit Tubus, durch welchen eine mit feiner Spitze (Nähnadel) versehene Messingstange *B* isolirt gehalten wird. Dieser Spitze senkrecht gegenüber liegt auf einem Isolirtischchen eine kreisrunde, mit Lycopodium bestreute Zinkplatte von 285^{mm} Durchmesser; die Glocke, welche am untern Rande abgeschliffen ist, kann luftdicht auf diese Platte aufgesetzt werden. Durch die beiden Glasröhren *ab* wird die Glocke mit verschiedenen Gasen gefüllt. Ist nun die Spitze *B* in leitender Verbindung mit der äusseren, nicht isolirten Belegung einer Leydener Flasche *C* und verbindet man die vom Conductor *D* einer Elektrisirmaschine (immer positiv) geladene, innere Belegung der Flasche mit der Zinkplatte, so wird die zur Bildung der Staubfigur erforderliche Entladung zwischen der Spitze und der Platte eintreten. Indem ich nun bei den folgenden, in dieser Weise angestellten Versuchen die Stärke der Ladung und den Abstand der Spitze von der Platte constant hielt, und nur die Art des Gases in der Glocke wechselte, bekam ich folgende Resultate:

Gasart in der Glocke	Durchmesser des Staub- kreises in Millimetern
Luft	72
Kohlensäure	79
Leuchtgas	90
Wasserstoff	93

1) Phil. Mag. 1873. Heft 8.

Ich muß nun gleich bemerken, daß diese Werthe die Mittel sind aus Zahlen, die ziemlich von einander abweichen und daß dieselben nur beweisen können, daß die nach der Größe der erhaltenen Staubkreise geordnete Reihenfolge der Gase übereinstimmt mit derjenigen von Faraday für die Schlagweite gefundenen. Die Ursache dieser Abweichungen liegt einestheils in dem störenden, elektrischen Einfluß der Glasglocke, welche nicht durch eine Metallglocke ersetzt werden darf, wenn man Apparate von großen Dimensionen vermeiden will. Andererseits sind Fehlerquellen vorhanden, von denen unten ausführlich die Rede seyn wird. Aus diesem Grund führte ich keine weitere Versuche mit andern Gasen aus, sondern widmete meine Hauptaufmerksamkeit dem eigentlichen Vorgang der Entladung und den weitem Nebenumständen, welche denselben beeinflussen.

§. 2. Hr. Schneebeili macht die Mittheilung, daß die Kreise bei Verdünnung der Luft, in welcher die Entladung vorgeht, größer werden; die Versuche beweisen ebenfalls, daß die Spitzenentladung durch die Art und den Zustand des Gases ähnlich beeinflusst wird, wie die Funkenentladung.

§. 3. *Abhängigkeit der Kreisdimensionen von der Dicke der aufgestreuten Lycopodiumschicht.* Eine der oben erwähnten Fehlerquellen ist in der Verschiedenheit der Dicke der Lycopodiumschicht vorhanden; ich erhielt unter sonst gleichen Umständen ¹⁾ Kreise, welche regelmäßig mit der Dicke der Schicht von 75 auf 90^{mm} Durchmesser zunahmen. Dieselbe Zunahme des Durchmessers findet statt, wenn ein anderer Halbleiter, wie z. B. ein Blatt Papier, auf die Metallscheibe gelegt und auf demselben der Staubkreis erzeugt wird. Bei Maafshestimungen des Staubkreises ist somit unumgänglich nothwendig, daß man einen Versuch öfters wiederhole, und sich durch einige Uebung an eine nicht zu variable Lycopodiummenge gewöhne, sonst

1) Bei diesen und den folgenden Versuchen befindet sich die Spitze in freier Luft, also ohne Umhüllung der Glasglocke.

erhält man leicht Resultate, welche bei einer genauern Beobachtung nicht stichhaltig sind.

§. 4. *Abhängigkeit der Kreisdimensionen von der Gröfse der Metallplatte.* Wird der Staubkreis auf die oben beschriebene Weise erzeugt, inducirt somit die Platte die Spitze, so fand ich, dafs die Gröfse des Kreises in hohem Maafse abhängig ist von der Gröfse der angewendeten Metallplatte. Folgende drei Versuchsreihen mögen dasselbe bestätigen.

Durchmesser der Platten	Durchmesser der Kreise.								
	I.			II.			III.		
	Beob.	Ber.	Diff.	Beob.	Ber.	Diff.	Beob.	Ber.	Diff.
40	25	25,0	+0,0	25,0	26,2	-1,2	31	31,5	-0,5
82	46	42,6	+3,4	43,0	42,1	+0,9	50	49,5	+0,5
131	57	57,0	+0,0	52,5	53,5	-1,0	61	62,2	-1,2
181	67	67,5	-0,5	62,0	61,4	+0,6	70	70,6	-0,6
285	82	82,0	+0,0	70,5	71,2	-0,7	82	81,0	+1,0
□ Platte 48/39	94								

Bei der ersten Reihe war die Platte positiv geladen, der Abstand der Spitze von der Platte constant = 42^{mm}. Bei der zweiten stand die Platte mit der nach vorgenommenen Ladung isolirten, äussern Belegung der Flasche in Verbindung und war somit negativ. Spitzendistanz 30,5^{mm}. Die Versuche der dritten Reihe wurden unter denselben Verhältnissen (gleicher Ladung und gleicher Spitzendistanz) wie die der zweiten angestellt, nur war die Platte mit der inneren, positiven Belegung der Flasche in Berührung. Jede Zahl, welche die Gröfse des Staubkreises angiebt, ist das Mittel aus sechs Beobachtungen. In Fig. 2, 3, 4 Taf. III ist obige Tabelle graphisch dargestellt, indem als Ordinaten die Durchmesser der Staubkreise und als Abscissen die zugehörigen Durchmesser der Platten aufgetragen wurden. Diese Zeichnungen, sowie eine kurze Ueberlegung des Sachverhaltes, führen zu der Vermuthung, dafs sich die

den Durchmesser des Staubkreises repräsentirenden Ordinate, bei fortwährend wachsender Abscisse (Plattengröße), einem bestimmten, endlichen Werth näherte, welcher Werth bei Anwendung einer sehr großen Platte sehr nahezu zu erreichen wäre. Die Curve der Gleichung

$$x = \frac{by}{a-y}$$

besitzt nun dieselbe Eigenschaft, wenn unter a und b endliche Constanten zu verstehen sind. Wären somit die in obiger Tabelle enthaltenen Beobachtungen durch eine solche Gleichung darstellbar, so würde der sich ergebende Werth der Constante a die Größe eines Staubkreises auf einer unendlich großen Platte darstellen. Ich fand, daß eine derartige Darstellung wirklich möglich ist und glaube mit Berücksichtigung der geringen Differenzen zwischen den beobachteten und berechneten Werthen des Kreisdurchmessers, welche überdies ganz innerhalb der Fehlergrößen des Versuches liegen, annehmen zu dürfen, daß obige Gleichung der richtige Ausdruck ist für die Abhängigkeit der Größe des Staubkreises von dem Plattendurchmesser. Die Constanten a und b erhalten folgende Zahlenwerthe in Millimeter.

	a	b
Versuchsreihe I.	130,6	169,0
„ II.	99,0	111,0
„ III.	109,0	98,5.

Eine einfache Rechnung zeigt, daß man Platten von ganz bedeutenden Dimensionen anwenden müßte, wenn die Staubkreisdurchmesser obige Werthe weniger 1 Millim. erhalten sollen; wäre man nun auch in der Gelegenheit, derartig große Platten isolirt aufzustellen, so würde der Versuch aus einer andern Ursache nicht direct mit dem obigen vergleichbar seyn, wenn auch die Ladung der Flasche und der Spitzenabstand dieselbe wären. Frühere Beobachter haben nämlich gezeigt, daß die Größe des Kreises zunimmt mit dem Potentialwerth der Elektricität auf der

Platte, und zwar anfänglich rasch, um bei größeren Werthen ziemlich constant zu bleiben; bei einer bedeutenden Vergrößerung der Platte, welche nach vorgenommener Ladung der Flasche mit derselben verbunden wird, würde somit die Gröfse des Kreises in Folge der bedeutend vergrößerten Capacität des Apparates abnehmen und man würde nicht den reinen Einfluß der Plattenvergrößerung beobachten können. Bei den mitgetheilten Versuchen war die Flasche ziemlich stark geladen, und die angewendeten Platten zeigten keine zu beträchtliche Größendifferenzen, es wird somit der eben besprochene Einfluß sehr unbedeutend seyn.

Ist die Platte zur Erde abgeleitet und die Spitze mit der positiven oder negativen Belegung der Flasche in Verbindung, so tritt die besprochene Erscheinung durchaus nicht in dem Maafse zu Tage, wie wenn die Spitze von der Platte inducirt wurde. Bei kleinen Platten haftet das Lycopodium auf der ganzen Oberfläche. Folgende Tabelle ist das Ergebnifs einer Versuchsreihe; die Zahlen sind die Mittel aus je 8 Beobachtungen.

Plattendurchmesser in Millimetern . .	285,0	181,0	131,0	82,0	40,0
Kreisdurchmesser in Millimetern . .	90,5	89,5	85,3	78,0	Ganze Ober- fläche

Spitzendistanz 27,5 Millimeter.

Dieses Resultat kann nicht befremdend seyn wenn man bedenkt, daß bei der beschriebenen Versuchsanordnung der vorhin besprochene Fall der Anwendung einer sehr großen Platte zum größten Theil verwirklicht ist; der Spitze gegenüber befindet sich aufer der um vielleicht 20 Centm. vom Tisch entfernten, zur Erde abgeleiteten Metallplatte, auch die Tischplatte, der Fußboden, usw., somit verschiedene, aber sehr große Flächen, welche alle nahezu denselben Potentialwerth besitzen, und nur durch die Verschiedenheit ihrer Entfernung von der Spitze und

ihrer Leitungsfähigkeit verschiedene Wirkung ausüben können.

Ich möchte an dieser Stelle bemerken, daß ich abweichend von frühern Beobachtern nie einen Unterschied in der Schärfe der Kreise bemerkt habe, je nachdem positive oder negative Elektrizität von der Spitze zur Platte geführt wurde; überhaupt habe ich während dieser Untersuchung nur höchstens selten unscharfe oder schlecht ausgebildete Kreise bekommen, und es liefs sich in dem seltenen Fall des Vorkommens immer eine Ursache dafür angeben, wie z. B. mangelhafte Isolation, Luftzug im Zimmer, Ungleichmäßigkeit in der Dicke der Lycopodiumschicht oder ungenügende Ladung der Flasche. War die Platte abgeleitet und wurde folglich die Spitze mit der innern Belegung der Flasche verbunden, so waren bei gröfserem Spitzenabstand die Kreise nicht so ausnehmend scharf begränzt, wie wenn die Platte inducirt war; indessen waren die Dimensionen sehr gut zu messen und die Begränzung durchaus nicht *verwaschen*.

§. 5. Die Gröfse des Staubkreises wird nicht geändert, wenn man die Zinkscheibe durch eine gleich grofse Platte von Kupfer oder Blei ersetzt; die Verschiedenheit des Leitungsvermögens der Metalle übt somit auf die Gröfse des Kreises keinen merklichen Einfluß aus. Auf Holz werden meistens unscharfe, aber immer kreisrunde Figuren erhalten.

§. 6. *Abhängigkeit der Kreisdimensionen von dem Abstand der Spitze von der Platte.* Frühere Versuche, von Hrn. Schneebeli mitgetheilt, zeigten einen merkwürdigen Zusammenhang zwischen Spitzendistanz und Gröfse des Staubkreises. Nach diesen Versuchen sollte die Curve, welche die Punkte der graphisch dargestellten Beobachtungen verbindet, eine wellenförmige Gestalt haben. Ich suchte nun schon vor längerer Zeit dieses Resultat dadurch zu prüfen, daß ich eine Entladung hervorbrachte zwischen einer vertikalen, auf einem horizontalen Schlitten verschiebbaren Spitze und einer unter derselben geneigt

aufgestellten großen Platte. Wurde die Spitze auf dem Schlitten verschoben, so wurde die Distanz zwischen derselben und der Platte entweder kleiner oder größer, und die erhaltene Staubfigur mußte, weil die Entladung während der ganzen Verschiebung ununterbrochen vorging, eine wellenförmige Keilform besitzen. Bei richtiger Anstellung des Versuchs habe ich jedoch nie etwas derartiges beobachtet.

Ich wiederholte nun die mitgetheilten Versuche, indem nämlich die Platte isolirt und positiv geladen, die Spitze mit der zur Erde abgeleiteten, äußern Belegung der Flasche verbunden wurde. Folgende Resultate wurden erhalten. Fig 5¹⁾, Taf. III verdeutlicht die von Hrn. Schneebeli mitgetheilten Versuche, jeder der gezeichneten Punkte ist das Resultat einer Beobachtung. Als Abscissen sind die Spitzenabstände, als Ordinaten die zugehörigen Kreisdurchmesser aufgetragen, dasselbe gilt für die folgenden Figuren. Fig. 6, Taf. III enthält 17 Punkte, deren jeder das Mittel aus 5 oder 6 Beobachtungen darstellt. Die gebrauchte Platte hatte einen Durchmesser von 285^{mm}. Fig. 7, Taf. III ist das Resultat von Versuchen mit einer Platte von 82^{mm} Durchmesser unter genau denselben Verhältnissen angestellt wie die von Fig. 6. Fig. 8 giebt die Darstellung einer sehr sorgfältig angestellten Beobachtungsreihe mit einer Platte von 289^{mm} Durchmesser. Jeder der gezeichneten Punkte ist das Mittel der Resultate von 5 Versuchen. Schließlich sind in Fig. 9, Taf. III die Mittelwerthe dargestellt aus Beobachtungen, welche an einer Platte von 1 Meter Durchmesser vorgenommen wurden²⁾.

Bei keiner der erhaltenen Curven ist nun eine ausgesprochene Wellenform zu bemerken, und ich glaube daher, daß das Vorkommen einer derartigen Gestalt entweder Versuchsfehlern, wie dieselben immer unvermeidlich vor-

1) Siehe ebenfalls die auf Seite S. 249 befindliche Tabelle.

2) Die Isolation geschah durch einen Parafinklotz, welcher außerordentlich gut isolirt.

kommen, oder geänderten Versuchsbedingungen zuzuschreiben ist.

Ueber die Abhängigkeit der Kreisdimensionen von der Spitzendistanz werden nun die mitgetheilten Versuchsreihen hinreichenden Aufschluß geben. Es ist ersichtlich, daß bei der getroffenen Versuchsanordnung der Durchmesser des Staubkreises mit der Vergrößerung des Spitzenabstandes bis zu einem Maximalwerth zunimmt. Von dem Punkte an wird der Kreis bei weiterer Vergrößerung des Spitzenabstandes fortwährend kleiner und schließßich Null. Die Lage des Maximums ist, wie meine Versuche bewiesen, unter sonst gleich bleibenden Verhältnissen wesentlich von der Schärfe der Spitze abhängig, je stumpfer dieselbe ist, desto eher ist das Maximum erreicht. Ebenso ergibt sich, daß dieses Maximum um so eher erreicht ist, je kleiner unter sonst gleichen Umständen die Gröfße der angewendeten Platte ist; daraus geht schon unmittelbar hervor, daß aus den durch die Fig. 5, 6, 7, 7, 9, Taf. III mitgetheilten Resultaten nicht der reine Einfluß einer Spitzendistanzvergrößerung zu beobachten ist; ohnehin ist es auch *a priori* verständlich, daß der im vorigen Paragraph besprochene Einfluß der Plattendimensionen bei den jetzigen Versuchen in der Weise sich äußern wird, daß die Kreise bei größerer Spitzendistanz verhältnißmäßig zu klein ausfallen; daß also nicht nur die absolute Gröfße der Kreise in Vergleich zu derjenigen von Kreisen, welche unter sonst gleich bleibenden Verhältnissen auf einer sehr großen Platte erzeugt seyn würden, zu klein ist, sondern, daß auch bei einer kleinen Platte das Verhältniß des Kreisdurchmessers bei größerer Spitzendistanz zu demjenigen bei kleinerer Distanz, kleiner ist als dasselbe Verhältniß bei Versuchen mit einer sehr großen Platte erhalten. Wir haben nun in dem vorigen Paragraph, wenigstens innerhalb der daselbst und auch hier vorkommenden Gränzen, das Mittel gefunden, um aus den Versuchen, welche mit 2 Platten von verschiedener Gröfße unter gleichen Bedingungen angestellt werden, das Resultat zu berechnen,

welches sich unter denselben Bedingungen bei Anwendung einer unendlich großen Platte ergeben würde. Führt man nun diese Rechnung aus für die Versuche von Fig. 6 und Fig. 7, Tafel III, welche, wie gesagt, direct vergleichbar sind, so erhält man Resultate, welche in Fig. 10 graphisch dargestellt sind. Die Curve besitzt, wenn auch nicht stark ausgesprochen, einen Wendepunkt; es ist jedoch sehr wohl möglich daß dieses Ergebniss von kleinen Versuchsfehlern herrührt, welche sich bei der Bestimmung der Constanten a und b von der Gleichung

$$x = \frac{by}{a - y}$$

äußerst bemerkbar machen.

Ich stellte in Folge dessen zur Prüfung dieses Resultates einige Versuchsreihen mit der großen Platte von 1 Meter Durchmesser an; die Spitze wurde entweder mit der positiven, inneren, oder mit der isolirten negativen, äußern Belegung der Flasche verbunden, und die Platte zur Erde abgeleitet; wie ich im vorigen Paragraph erwähnte, befreit man sich auf diese Weise, wenigstens zum größten Theil, von dem variablen Einfluß der Plattengröße. Ich erhielt bei einer Ladung der Flasche, welche jedenfalls stärker war als diejenige bei den Versuchen von Fig 6 und 7, die Punkte der Curve 11. Die Spitze war positiv. Die Fig. 12 und 13 enthalten die Resultate von Versuchen derselben Art mit negativer Spitze bei verschiedener Ladung der Flasche.

Keine der drei Curven zeigt das Vorhandenseyn eines Wendepunktes; man wird aber beim Anblick der Zeichnung zu der Vermuthung geführt, daß die Curve von einem Punkte an, welcher ungefähr einer Spitzendistanz von 10^{mm} entspricht, in eine gerade Linie übergehe; demnach würde, von einer bestimmten Spitzendistanz ab gerechnet, die Zunahme des Kreisdurchmessers, wenigstens nahezu der Vergrößerung des Spitzenabstandes proportional seyn. In Erwägung des Gesagten über die möglichen

Versuchsfehler, widerspricht auch die Curve 10 diesem Resultate im Allgemeinen nicht.

§. 7. *Abhängigkeit der Staubkreisdimensionen von der Art der Elektricität, welche sich auf der Platte befindet.* Im vorigen Paragraph erwähnte ich, daß die Curve 11 aus Versuchen erhalten wurde, bei welchen die Spitze mit der innern, positiven Belegung der Flasche verbunden war; 6 Funken (des Funkenmikrometers) hatten die Flasche geladen. Die Curven 12 und 13 stellen Versuche dar, bei welchen die Spitze mit der äussern, inducirten, negativen Belegung der Flasche verbunden war, nachdem die Flasche mit 7, resp. 4 Funken positiver Elektricität geladen war. Ein Vergleich dieser drei Curven zeigt nun sehr deutlich, daß die Kreise, welche bei positiver Ladung der Spitze erhalten werden, kleiner sind als die bei negativer Ladung der Spitze, aber unter sonst gleichen Verhältnissen, erzeugten. Die Werthe des Kreisdurchmessers bei den Versuchen von Fig. 13, als die Spitze mit der von einer vierfünkigen Ladung inducirten, negativen Elektricität geladen wurden, sind sogar entsprechend grösser als diejenigen von Fig. 11, Taf. III, wo die Spitze mit der von 6 Funken geladenen, positiven, innern Belegung der Flasche verbunden war.

Wir wissen nun durch die Versuche von Faraday, Wiedemann und Rühlmann, Gaugain, Riefs, daß beim Uebergang der Elektricität zwischen ungleich grossen Elektroden, die Schlagweite in einem Gase, unter sonst gleichen Umständen, grösser ist, wenn die kleinere Elektrode negativ, als wenn dieselbe positiv elektrisch ist, oder daß der Elektricitätsübergang leichter ist, wenn die kleinere Elektrode zugleich die negative ist. Vergleichen wir dieses Resultat mit dem obigen aus meinen Versuchen hervorgehenden, so gelangen wir zu dem Schluss, daß der Staubkreis unter sonst gleichen Umständen, desto grösser wird, je mehr der Uebergang der Elektricität erleichtert wird. Das in §§. 1 und 2 Mitgetheilte stimmt damit vollkommen überein. In einer speciellen Arbeit über den Ver-

lauf
auf
ich
chun
Stär
entla
posit
Ich
eine
unte
Die
tros
lirte
mit
trici
Stau
beid
Tell
der
Ele
den
ren
nur
ten
tros
die
Ma
die
bed
ten
wer
auf
das

1)

lauf und die Dauer der Spitzenentladungen, soll später auf diesen Punkt näher eingegangen werden; vorläufig will ich nur noch bemerken, daß sich aus einer Voruntersuchung ergeben hat, daß eine Leydener Flasche bei gleicher Stärke der Ladung durch eine Spitze in freier Luft rascher entladen wird, wenn die Ladung negativ, als wenn dieselbe positiv ist ¹⁾.

§. 8. *Ueber die Entstehungsweise des Staubkreises.*

Ich legte auf den Teller eines empfindlichen Elektroskopes eine zur Erde abgeleitete Messingscheibe, welche auf der untern Seite mit einer Schellackschicht versehen war. Die Scheibe war bedeutend kleiner als der Teller des Elektroskopes; ihr senkrecht gegenüber befand sich eine isolirte Metallspitze. Wurde nun die Scheibe und der Teller mit Lycopodium bestreut, und die Spitze mit einer Elektrizitätsquelle in Verbindung gesetzt, so entstand eine Staubfigur entweder nur auf der Messingscheibe, oder auf beiden zugleich, auf der Scheibe und zum Theil auf dem Teller, je nachdem die Spitze in der Nähe, oder mehr von der Platte entfernt aufgestellt war. Die Anzeigen des Elektroskopes waren nun für beide Fälle ganz verschieden; im ersten Fall divergiren die Goldblättchen *nur* während der Entladung, es zeigte sich, daß diese Divergenz nur von Influenzwirkung der Spitze herrührte. Im zweiten Fall divergiren die Blättchen stärker und das Elektroskop zeigte noch Elektrizität an von derselben Art wie die der Spitze, nachdem diese zur Erde abgeleitet war. Man findet leicht eine Stellung der Spitze, bei welcher die Oberfläche der Scheibe von der Staubfigur vollständig bedeckt ist, ohne daß das Elektroskop Elektrizität erhalten hat; vergrößert man sodann den Abstand um ein klein wenig, so entsteht bei abermaligem Elektrizitätsübergang auf dem Teller eine schmale, ringförmige Staubfigur und das Elektroskop zeigt die Aufnahme von Elektrizität an.

- 1) Ueber einen Versuch einer Erklärung des verschiedenen Verhaltens beider Elektrizitäten bei der Entladung zwischen ungleichen Elektroden, siehe Wiedemann und Rühlmann, Pogg. Ann. Bd. 145, S. 235 und 344.

Ich wiederholte den Versuch oft und erhielt immer dasselbe Resultat; dadurch glaube ich bewiesen zu haben, daß an denjenigen Stellen der Platte, wo nachträglich das *Lycopodium* haften bleibt, und nur an diesen Stellen, ein Uebergang der Elektrizität aus der Luft in die Platte, oder umgekehrt, stattgefunden hat.

Aus welcher Ursache haftet nun das Pulver an der Metallplatte? Dieselbe kann nicht in einem bleibenden elektrischen Zustand des Pulvers gefunden werden, weil ich niemals eine solche habe nachweisen können, und weil diese Eigenschaft des Haftens nach wochenlangem Liegen der bestäubten Platte noch vorhanden ist. Ebenso habe ich nie eine Condensation von Wasserdampf nachweisen können; es wäre sonst möglich, daß das Adhären des Pulvers, wie ich bei anderen Versuchen über Moser'sche Bilder fand, daher rühre. Bedeckt man eine Metallplatte mit einer dünnen Terpentinölschicht und bringt dieselbe unter eine elektrische Spitze, so bemerkt man, daß die Flüssigkeitsschicht von einem senkrecht unter der Spitze gelegenen Punkte weggetrieben wird, und alsbald eine scharf begränzte Kreisfläche auf der Platte frei wird; dieselbe erhält sich so lange die Entladung dauert und ihre Größe stimmt nahezu mit der Größe des unter gleichen Umständen erhaltenen Staubkreises überein. Andere schlecht leitende Flüssigkeiten zeigen dasselbe Verhalten, nur Wasser und gute Leiter lassen nichts derartiges erkennen; man bemerkt bloß, wie auch anfänglich beim Terpentinöl, eine kleine, von einem Luftstrom herrührende Vertiefung. Dieses Verhalten beweist, daß die Entstehung des Kreises nicht ihren Grund in einem mechanischen Druck, durch die anprallenden Lufttheilchen ausgeübt, haben kann. Andererseits bemerkt man aber bei einer ziemlich dicken *Lycopodium*-schicht oder bei solchen von andern schlecht leitenden, aber bauschigen Pulvern, daß nach der Entladung eine scharf begränzte Kreisfläche, wie mit einem Stempel eingedrückt, deutlich sichtbar ist; schweres Pulver, wie Mennige, und leitende

Pulver zeigen dasselbe nicht, lassen aber auch keine Kreisfläche beim Abklopfen zurück. Eiderdaunen und Papierschnitzel, welche anstatt des Lycopodiums auf die Platte gelegt werden, werden bei der Entladung innerhalb eines bestimmten Raumes fest gegen die Platte gedrückt, außerhalb dieses Raumes werden dieselben weggeblasen.

Fasst man das Gesagte zusammen, so gelangt man zu dem Schluß, daß der Vorgang folgender ist: Die auf der Platte befindlichen Halbleiter werden durch die von der Spitze kommenden, elektrischen Lufttheilchen elektrisirt und behalten diese Elektrizität während kurzer Zeit bei; in Folge dessen werden dieselben von der nahen, unelektrischen oder entgegengesetzt elektrischen Platte stark angezogen und bilden beim Pulver ein dichteres Gefüge oder treiben bei der Flüssigkeit die zwischenliegenden Theilchen seitwärts weg¹⁾. Das Haften des Pulvers ist somit in dem Vorhandenseyn einer dichteren, mehr compacten Schicht begründet; bei der einseitigen Beleuchtung von Lampenlicht läßt sich der Unterschied zwischen dem Gefüge der beiden Theile einer dünnen Lycopodiumschicht deutlich durch ihre verschiedene Helligkeit bemerken. Es ist somit auch verständlich, warum die Staubfigur im allgemeinen besser auf einer rauhen als auf einer polirten Platte entsteht.

§. 9. *Ueber den Vorgang der Entladung.* Zu einem richtigen Verständniß des Folgenden wird es nun vor-

- 1) Das eine Elektrisirung des Pulvers durch ungleichnamige Elektrizität für das Haften nothwendig ist, beweisen folgende Versuche: Führt man eine Spitze isolirt durch eine durchbohrte, mit Lycopodium bestreute Metallplatte, so entsteht, nach Elektrisirung der Platte, auf derselben, bei richtiger Versuchsordnung, eine ringförmige Staubfigur, welche zwar concentrisch ist mit der Durchbohrung, sich jedoch in ziemlicher Entfernung davon befindet; trotzdem also die Dichte der Elektrizität auf der Platte in der Nähe der Durchbohrung am größten ist, bleibt das Pulver nicht an der Stelle haften. Wird schließ- lich eine bestreute Platte elektrisirt, so bleibt auf derselben das Pulver nicht haften, wenn die Entladung durch eine metallische Verbindung mit der Erde geschah.

theilhaft seyn, wenn ich die Vorstellung mittheile, welche ich mir von dem Vorgang der Entladung gebildet habe. Die Spitze befindet sich umgeben von einem Gas, einzelne Theile dieses Gases werden die Spitze berühren und werden, wenn die Spitze entweder durch Influenz, oder direct von einer Quelle elektrisirt wird, die gleichnamige Elektrizität wie die Spitze erhalten; in Folge dessen werden diese Lufttheilchen von der Spitze abgestoßen und zwar wird die abstoßende Kraft, bei der bedeutenden Dichte der Elektrizität, verhältnißmäßig groß seyn. Diese elektrisirten Theilchen werden nun, wenn sich in der Nähe der Spitze ein ungleichnamig elektrisirter Körper befindet, von demselben angezogen werden, und im Fall, daß keine mechanische Verhinderung vorhanden ist, gegen diesen Körper anprallen und demselben ihre Ladung mittheilen. Man müßte nun annehmen, daß diese Theilchen von dem Körper umelektrisirt werden und daß eine vorherrschende Bewegung der zurückprallenden Theilchen zur Spitze hin stattfindet; würden sodann einzelne dieser Theilchen mit andern, von der Spitze kommenden, zusammentreffen, so träte eine theilweise Ausgleichung von Elektrizität ein und die gesammten Theilchen würden auf neue von dem Körper angezogen. Es ist aber ersichtlich, daß bei einer Versuchsanordnung, wie dieselbe im Vorhergehenden getroffen wurde, eine Bewegung der Theilchen von der Spitze zur Platte vorherrschend, ja fast ausschließlich vorhanden ist; die Dichte der Elektrizität an der Spitze ist derjenigen an der Platte bedeutend überwiegend; es ist somit die Kraft, mit welcher die Theilchen von der Spitze zur Platte geführt werden, bedeutend größer als die Kraft für eine Bewegung im umgekehrten Sinn. Ueberdies treten noch, wie wir sehen werden, bedeutende Modificationen dieses Vorganges durch mechanische Einflüsse ein; es bleibt aber unter gewissen Versuchsbedingungen immerhin möglich, daß ein theilweiser Austausch der Elektrizitäten oberhalb der Platte stattfindet.

Die bekannten Erscheinungen des elektrischen Windes und des elektrischen Flugrades sind im Einklang mit obiger Vorstellung; ich hoffte jedoch durch andere Versuche eine weitere Bestätigung zu erlangen und insbesondere etwas Näheres über die Form der Entladung zu erfahren. Bekanntermassen besitzen wir in dem Töpler'schen Schlierenapparat ein Mittel, um geringe Dichtigkeitsunterschiede in der Luft zu beobachten; ich hoffte somit durch diese Methode die elektrische Entladung einer Spitze sichtbar machen zu können. Geschah die Entladung in freier Luft zwischen einer Platte und einer Spitze, so war nichts Bemerkenswerthes zu beobachten; wurde jedoch die Spitze von einer fortwährend mit Leuchtgas gespeisten, unten offenen Glasglocke umgeben, und befand sich der untere Rand dieser Glocke in einiger Entfernung von der Platte, so beobachtete ich sehr deutlich, daß bei einer Elektrisirung der Spitze eine entschieden, wenn auch schwach konisch geformte Leuchtgasmenge von beträchtlicher Breite aus der Glocke trat und gegen die Platte anprallte.

Bei fortwährender Elektrisirung behielt diese Menge ihre Dimensionen mit kleinen Schwankungen bei und die zugleich erzeugte Staubfigur entsprach nach einer Schätzung diesen Dimensionen; auch diese war unregelmäßig gestaltet, offenbar eine Folge der Anwendung von verschiedenen Gasen. Wahrscheinlich werden auch Gastheile bei der Entladung mitgerissen, welche nicht zu derselben beitragen, sondern nur mechanisch und unelektrisch mitgeführt werden. Im Allgemeinen entsprechen somit diese Beobachtungen der obigen Vorstellung der Entladung¹⁾.

- 1) Schon seit längerer Zeit versuchte ich nachzuweisen, daß der Druck eines Gases abhängt von dem elektrischen Zustand desselben; dieser Druck müßte nämlich der Vorstellung gemäß, welche man von der Constitution der Gase besitzt, größer werden, wenn zwischen den Gastheilen abstoßende, elektrische Kräfte thätig sind. Trotz mannichfacher Versuche erhielt ich jedoch bis jetzt kein entscheidendes Resultat.

Wendet man anstatt einer Metallspitze einen feinen Wasserstrahl an, so beobachtet man allerdings eine kegelförmige Zersplitterung der Strahlen, die Gestalt ist jedoch durchaus nicht regelmässig und genau begränzt, indem die kleineren Wassertheilchen anderen Bahnen folgen als die grösseren.

Auf Isolatoren lässt sich ebenfalls eine Staubfigur erzeugen, deren Entstehung demselben Vorgang, wie derselbe bei Leitern stattfindet, zuzuschreiben ist. Bringt man einen Elektrophor mit zur Erde abgeleiteter Form unter eine Spitze, so sammelt sich, bei Elektrisirung der Spitze, Elektrizität auf der Oberfläche des Kuchens an. Leitet man nun die Spitze zur Erde ab, so wird man bei richtiger Distanz der Spitze durch Bestäuben des Kuchens mit einem Gemenge von Schwefel und Mennigepulver finden, dass der Kuchen unter der Spitze innerhalb eines scharf begränzten Kreises unelektrisch geworden ist; das Pulver bedeckt die ganze Platte mit Ausnahme dieser scharf begränzten Kreisfläche¹⁾.

Kehren wir nun wieder zu unserer Aufgabe, der Erklärung des Vorganges bei der Spitzenentladung, zurück. Im höchsten Grade auffällig und interessant ist die Thatsache, dass die Begränzung der Staubfigur eine so äusserst scharfe ist; es ist schwer verständlich, warum die elektrischen Lufttheilchen bei der bloßen Annahme einer fort-

- 1) Stand die Spitze dem z. B. positiv geladenen Kuchen verhältnissmässig nahe, so waren nach der Ableitung Spuren von negativer Elektrizität innerhalb des Kreises zu bemerken. Berührte die Spitze den Kuchen während der Ableitung, so waren deutlich Anhäufungen von negativer Elektrizität wahrnehmbar, und eine der hübschesten Erscheinungen erhält man, wenn man mit einer abgeleiteten Spitze über einen negativ geladenen Elektrophorkuchen führt, und diesen sodann mit dem besagten Gemenge bestreut; die gelb markirten Züge sind strahlenförmig, ähnlich wie die positiven Lichtenberg'schen Figuren, und durch einen staubfreien Zwischenraum von der gleichmässig rothen Oberfläche des Kuchens getrennt. Dieser letzte Versuch scheint mir für die Erklärung der Holtz'schen Maschine nicht unwichtig, übrigens ist derselbe nur eine demonstrative Wiederholung von ähnlichen Versuchen des Hrn. Holtz.

führenden Entladung in ihrer Bahn eine so scharf markirte Gränze inne halten und dieselbe, wenn keine störende Einflüsse wirksam sind, nie überschreiten. Denken wir uns einmal, folgende Versuchsanordnung sey ausgeführt (Fig. 14 Taf. III): ab sey eine äußerst feine, konische Spitze, welche mit der Erde in Verbindung ist, senkrecht ihr gegenüber sey eine ebene, kreisförmige Platte cd aufgestellt, welche durch eine Elektrizitätsquelle constant negativ geladen seyn mag; befindet sich dieser Apparat in einem homogenen dielektrischen Mittel, z. B. Luft, so werden Lufttheilchen, welche mit der Spitze in Berührung sind, positiv elektrisch werden und für einen Augenblick eine positive geladene Hülle um die Spitze bilden; in Folge ihrer Elektrizität werden diese, abgesehen von der anziehenden Wirkung der Platte, von der Spitze nach verschiedenen Richtungen abgestossen; es ist jedoch ersichtlich, daß bei der verschiedenen Elektrizitätsvertheilung auf dem Konus die verschieden geladenen Theilchen nach allen möglichen Richtungen, wenn auch mit verschiedener Geschwindigkeit hingeschleudert werden. Zieht man nun die anziehende Wirkung der Platte mit in Rechnung, so kann dadurch höchstens erklärt werden, daß durch eine horizontale Ebene, welche unterhalb des Punktes b gedacht wird, mehr elektrische Lufttheilchen gehen als früher, niemals aber kann die Bildung eines scharf begränzten Raumes, innerhalb welches die Lufttheilchen sich bewegen, dadurch verständlich werden. Nimmt man nun aber an, daß sich ein mechanischer Widerstand der Bewegung eines Lufttheilchens von der Spitze weg widersetze, welcher Widerstand erst bei einer bestimmten, elektrischen Abstossung überwunden werden kann, so ist erstens die Thatsache erklärlich, daß nur an einer bestimmten Stelle einer Spitze, wo die Dichte der Elektrizität jene bestimmte, abstossende Kraft hervorrufen kann, die rasche fortführende Entladung stattfindet. Im Folgenden werden nun Gründe angegeben werden, welche zu der Annahme veranlassen, daß dieser Widerstand durch eine

auf der Oberfläche der Leiter verdichtete, schlecht leitende Gasschicht hervorgerufen wird, welche von dem elektrischen Theilchen durchbrochen, oder von der Oberfläche abgerissen werden muß. Ist das Theilchen einmal außerhalb dieser Schicht gerathen, so kann es der durch die elektrischen Kräfte bedingten Bahn folgen und zwar mit bedeutender Energie, wenn die zur Durchbrechung nöthige Abstofsung verhältnißmäßig groß ist.

Durch diese Annahme erklärt sich zweitens das gute Isolationsvermögen der Gase für Elektrizität geringer Dichte.

Damit nun aber ein Theilchen von der Spitze losgerissen werde, muß, wie erwähnt, die auf das Theilchen wirkende Resultante der elektrischen Kräfte größer seyn als der Widerstand, welcher sich einer Bewegung des Theilchens entgegenstellt. Bei einem elektrisirten Konus, welcher sich einer entgegengesetzt elektrischen Metallplatte gegenüber befindet, nimmt nun diese Resultante zu, je mehr man sich der Spitze nähert; daraus folgt erstens, daß die Bewegung der Theilchen unter der Spitze am lebhaftesten ist, zweitens, daß es einen ganz bestimmten Rayon auf dem Konus giebt, wo die Lufttheilchen nicht mehr fortgeschleudert werden, trotzdem, daß die neben liegenden Theilchen mit großer Energie weggetrieben werden. Diese letzte Folgerung erklärt nun ohne Weiteres die Bildung eines scharf begränzten Raumes, innerhalb welches die Theilchen sich bewegen.

Aus den Versuchen geht hervor, daß dieser Rayon dem äußersten Spitzenende sehr nahe liegt; daß somit die Theilchen Elektrizität von einer bedeutenden Dichte mitführen. Es ist weiter erklärlich, daß die Lage dieses Rayons durch die Größe der elektrischen Platte bedingt ist; derselbe wird um so höher hinaufrücken, desto größer die Platte ist.

Mit der Anschauung, daß die Körper von einer isolirenden, verdichteten Gasschicht bedeckt sind, steht nun durchaus nicht die Thatsache in Widerspruch, dass die

elekt.
ander
per
kann
durch
Ober
der
tricit
statt
durch
Wir
ter
den
eine
eine
Kör
Ein
mut
tigh
Hrr
Ent
das
den
Ver
den
Au
wir
jed
die
Di
ist
ter
am
de
be
er

elektrische Platte bei den obigen Versuchen oder jeder andere, mit Elektrizität von geringer Dichte geladene Körper durch die elektrischen Lufttheilchen entladen werden kann. Denn wenn man vielleicht eine directe Entladung durch Berührung von den Lufttheilchen mit der metallischen Oberfläche nicht mehr für zulässig halten kann, so steht der Annahme, daß eine anfängliche Condensation von Elektrizität an den beiden Oberflächen der verdichteten Schicht stattfindet, welche Condensation vielleicht nach einiger Zeit durch langsame Leitung aufgehoben wird, nichts im Wege. Wird doch ein mit Schellack überzogener, elektrisirter Leiter von einer Spitze zum größten Theil scheinbar entladen und wird ein abgeleiteter Elektrophorkuchen, wie bei einem oben beschriebenen Versuch, von einer Spitze mit einer elektrischen Schicht überzogen.

Die Annahme einer verdichteten Gasschicht auf festen Körpern ist eine ziemlich allgemein verbreitete, und ihr Einfluß auf elektrische Erscheinungen wurde öfters vermuthet und angedeutet. Einen directen Beleg für die Richtigkeit dieser Annahme finden wir in den Versuchen von Hrn. W. Thomson über die Schlagweite bei geringer Entfernung der Elektroden; dieselben zeigen nämlich auf das deutlichste das Vorhandenseyn einer Inhomogenität in dem luftförmigen Medium. Der Verfasser findet, daß bei Vergrößerung der Elektrodendistanz, die auf die Einheit der Distanz reducirte elektromotorische Kraft, welche im Augenblick vor der Funkenentladung stattfindet, kleiner wird; wäre nun das Isolationsvermögen des Mediums in jeder Entfernung von den Elektroden dasselbe, so müßte diese reducirte elektromotorische Kraft für verschiedene Distanzen constant gefunden werden. In Fig. 15, Taf. III ist eine Versuchsreihe in den von Hrn. Thomson gewählten Einheiten graphisch dargestellt; als Abscissen sind die am Elektrometer gemessenen Potentialdifferenzen zwischen den Elektroden, als Ordinaten die Entfernungen derselben aufgetragen. Es geht aus dieser Figur hervor, daß erst von einer bestimmten Elektrodendistanz an die Zu-

nahme der Schlagweite der Zunahme der Potentialdifferenz proportional ist; für kleinere Schlagweiten sind die zur Entladung nöthigen Potentialdifferenzen verhältnißmäßig viel größer.

Im Laufe meiner Untersuchungen boten sich noch öfters weitere Erscheinungen dar, welche nur durch die Anwesenheit einer isolirenden Schicht auf der Spitze erklärt werden können. War z. B. eine Spitze seit mehreren Stunden nicht gebraucht worden, so fiel die erste oder zweite mit derselben erhaltene Staubfigur fast immer kleiner aus, als die unter gleichen Umständen erhaltene zweite oder dritte. Die erste war die kleinste, dann folgte hinsichtlich der Gröfse die zweite usw., bis die Kreise constante Dimensionen erhielten. War eine Spitze zu einer starken Entladung gebraucht worden, so wurde die gleich nachher bei schwächerer Ladung erhaltene Staubfigur größer, als die später folgenden. Wurde drittens die Spitze stark erwärmt, so zeigte dieselbe nach dem Erkalten dasselbe Verhalten wie im vorigen Fall einer vorübergegangenen, starken Entladung. Schließlich ist die Thatsache bemerkenswerth, daß man durch Verdünnung der Luft, in welcher die Entladung vorgeht, eine bedeutende Zunahme des Kreisdurchmessers erzielen kann. Giebt man nun das Vorhandenseyn einer isolirten, verdichteten Schicht zu, so lassen sich diese Erscheinungen leicht erklären durch die Annahme von Aenderungen in der Dichte oder Dicke dieser Schicht, welche durch vorübergehende Entladungen, durch Erwärmung oder Verdünnung der umgebenden Luft hervorgebracht und durch dieselbe nicht sobald vollständig ausgeglichen werden. Es scheint mir, daß sich darin nichts Widersprechendes befindet.

§. 10. *Die Guthrie'schen Versuche.* Eine Hauptstütze würde die Hypothese einer solchen Schicht erhalten, wenn es möglich wäre eine directe Consequenz dieser Hypothese experimentell zu bestätigen. Diese Consequenz wäre folgende: Vorausgesetzt die verdichtete Schicht hindere die fortführende Entladung von Elektrizität geringer

Dichte, so muß ein isolirter Leiter, welcher unter gewöhnlichen Umständen seine Ladung lange behält, sofort unelektrisch werden, wenn ich die isolirende Gasschicht entferne, ohne daß dadurch die Berührung des Körpers mit den umgebenden, nicht verdichteten Gasschichten verhindert wird. Neuerdings ist nun von Hrn. Guthrie¹⁾ eine Reihe von bis jetzt unerklärten Erscheinungen mitgetheilt, welche auftreten, wenn erhitzte Leiter entweder direct mit einer Elektrizitätsquelle in Verbindung gesetzt, oder in freier Luft einem elektrischen Körper bis auf einige Centimeter genähert werden. Im ersten Fall zeigen die Versuche, daß ein heißer Körper nicht im Stande ist Elektrizität zu behalten; im zweiten Fall tritt immer eine Entladung des elektrischen Körpers ein. Es ist nun ersichtlich, daß die oben erwähnte Versuchsbedingung durch Erhitzen des Körpers erfüllt ist, und es kann somit die besprochene Consequenz durch diese Versuche als bewiesen betrachtet werden.

Die Entladung eines elektrischen Körpers durch einen nahen, wenn auch isolirten, glühenden Leiter, hätte man sich in der Weise vorzustellen, daß die erregten Influenzelektricitäten sofort den Lufttheilchen mitgetheilt werden; diejenigen Theilchen, welche mit der Influenzelektricität erster Art geladen sind, gehen zu dem elektrischen Körper hin und veranlassen einen Austausch der Elektricitäten. Werden die Theilchen durch eine zwischen beiden Körpern gehaltene, dielektrische Platte in ihrer Bewegung gehindert, so tritt nur eine scheinbare, theilweise Entladung ein, indem elektrische Condensation stattfindet. Ich fand ebenfalls, daß man die Entladung bedeutend verzögern kann, wenn man zwischen den beiden Körpern einen heftigen Luftstrom erzeugt, welcher im Stande ist die elektrischen Theilchen wenigstens zum Theil mitzureißen²⁾.

Diese Anschauung einer fortführenden Entladung ohne

1) Phil. Mazas., 1873. Octob.

2) Man kann die Guthrie'schen Versuche sehr gut mit einem katalytisch glühenden Platindraht (Davy's Glühlampe) anstellen.

durch Spitzen veranlaßt zu seyn, fand ich nachträglich schon in einer Controverse zwischen Hrn. v. Rees und Hrn. Riefs, über die elektrische Wirkung der Flammen, von ersterem vertreten. Die leitenden Gastheilchen der Flamme würden durch Influenz elektrisch werden, aus der Flamme treten und ihre beibehaltene Ladung dem influencirenden Körper mittheilen. Ueber den Einfluß einer verdichteten Schicht bei Leitern von gewöhnlicher Temperatur ist in diesen Abhandlungen nichts erwähnt.

Es ließen sich nun noch manche Erscheinungen durch die Annahme einer solchen vorhandenen, oder entfernten Gasschicht, von einem andern Gesichtspunkt, als der bis jetzt übliche betrachten; da ich jedoch augenblicklich keine directe, beweisende Versuche dafür anzuführen habe, muß ich die Mittheilung unterlassen.

Das kurz gefaßte Resultat dieses Paragraphen lautet folgendermaßen:

„Bei gewöhnlicher Temperatur ist jeder feste Körper, welcher sich in freier Luft befindet, von einer verdichteten, isolirenden Gasschicht umgeben; dieselbe verhindert oder verzögert die Bewegung eines Gastheilchens von der unmittelbaren Oberfläche des Körpers nach außen hin; somit kann, abgesehen von der langsamen Zerstreuung, nur an denjenigen Stellen des Körpers eine rasche fortführende Entladung eintreten, wo die elektrischen Kräfte diesen Widerstand überwinden können. Entfernt man durch Temperaturerhöhung des Körpers diese Gasschicht, so haben Versuche bewiesen, daß immer eine plötzliche Entladung durch die umgebende Luft eintritt.“

Straßburg, December 1873.

Data für die auf Tafel III gezeichneten Curven.

Für Fig. 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, in Millimetern.

Fig. 2.		Fig. 6.		Fig. 9.		Fig. 13.	
Absc.	Ordin.	Absc.	Ordin.	Absc.	Ordin.	Absc.	Ordin.
40	25	5,5	27,0	6,5	38,0	5,5	27,0
82	46	11,0	42,7	14,0	63,0	12,5	50,7
131	57	14,0	51,1	20,0	80,1	23,5	83,7
181	67	16,0	55,0	26,0	95,6	40,75	130,0
285	82	18,0	57,5	32,0	109,6		
		19,0	58,3	37,25	122,0		
		19,0	58,0				
		20,0	61,0				
		22,0	62,0				
Fig. 3.		Fig. 7.		Fig. 10.		Fig. 15.	
Absc.	Ordin.	Absc.	Ordin.	Absc.	Ordin.	Absc.	Ordin.
40	25	25	65,5			8,0	1,0
82	43	25	64,1	11,0	49,0	15,0	3,0
131	52,5	29,5	69,6	18,0	68,4	24,5	7,0
285	62	30,5	70,0	25,0	82,3	30,0	10,5
181	70,5	35,0	73,5	30,5	93,2	31,6	11,5
		42,5	76,6	42,5	124,0	36,0	14,0
		53,0	79,0			40,0	17,0
						43,5	18,0
						54,7	24,0
						63,2	29,5
						70,7	34,0
						77,5	38,5
						83,7	41,0
						89,4	44,5
						94,9	48,0
						100,0	52,0
						104,8	55,0
						109,5	58,0
						114,0	60,0
Fig. 4.		Fig. 8.		Fig. 11.			
Absc.	Ord.	Absc.	Ordin.	Absc.	Ordin.		
40	31	11,0	34,0	5,0	22,0		
82	50	18,0	41,5	9,5	35,6		
131	61	25,0	43,4	14,75	53,5		
181	70	30,5	44,0	20,5	68,2		
285	82	42,5	39,3	30,5	98,3		
				38,0	122,1		
Fig. 5.				Fig. 12.			
Absc.	Ordin.	Absc.	Ordin.	Absc.	Ordin.		
15	33	2,0	14,3	5,0	35,3		
20	39	7,0	30,7	12,0	62,5		
26	44	12,5	46,4	19,0	89,1		
30	51,5	17,0	56,2	23,5	108,5		
40	56,5	21,5	64,7	30,0	89,1		
46	62	27,25	73,0				
50	67	32,0	78,0				
60	72,5	38,0	84,8				
74	79	61,0	94,5				
90	84	77,0	91,0				
		102,0	79,0				
		124,0	61,5				
		153,0	60,0				

V. *Ueber elastische Schwingungen, deren Amplituden nicht unendlich klein sind;*
von Ferdinand Braun.

(Schluß von S. 69.)

§. 9.

Beobachtungsmethode.

Wie schon früher erwähnt, dienten zu den Beobachtungen kreisrunde Stahlstäbe. Dieselben hatten sämmtlich eine Länge von 303^{mm}. Drei derselben, welche zum Zwecke der Untersuchung hergestellt waren, wurden in der unveränderten Gestalt benutzt. Ein viertes, zu einem Wheatstone'schen Kaleidophon gehöriges, trug am Ende ein Messingknöpfchen und stellte somit einen belasteten Stab vor. Das freie Ende der Stäbe wurde mit Ruß, der mit etwas alkoholischer Schellacklösung angerieben war, geschwärzt, und auf dem schwarzen Grunde mit etwas Schellacklösung ein kleines Stärkekörnchen angebracht. Ueber dem vertical gestellten Stabe befand sich eine horizontale Glasplatte, auf welcher der in Winkelgrade getheilte Rand eines Halbkreises aus Papier angeklebt war. Das Stärkekörnchen war bei ruhendem Stabe in der Mitte dieses Kreises; drei mit dem Diamanten senkrecht gegen einander gezogene Striche bezeichneten durch ihren Schnittpunkt diese Mitte und führten auf die Punkte 0° und 90° des Kreises. Die Linien gaben gleichzeitig die beiden Schwingungsebenen ξ und η an.

Wurde auf die Glasplatte ein in Millimeter getheilter Papierstreifen durch den Mittelpunkt des Kreises gelegt, so entsprachen einer bestimmten Exursion a_0 im Azimuth α_0 bestimmte Werthe ξ_0 und η_0 . Auf einen zweiten Papierkreis, dessen Fläche nicht ausgeschnitten war, wurde ein rechtwinkliges Coordinatennetz gezeichnet, dessen Anfang im Mittelpunkt des Kreises lag; es konnten an die-

sem die einem gewünschten ξ_0 und η_0 entsprechenden Werthe von a_0 und α_0 mittelst des getheilten Papierstreifens abgelesen und so auf die Glasplatte übertragen werden.

Die Zeiten wurden gemessen mittelst eines Metronoms, das mit einem Chronometer verglichen war.

Um stets gleichwerthige Schläge zu bekommen, habe ich dasselbe nicht länger als vielleicht 5 bis 7 Minuten laufen lassen, ohne es wieder von Neuem aufzuziehen. Weil der etwas unbestimmte, knarrende Schlag, namentlich bei längerem Mitzählen, leicht stört, habe ich das Metronom an den Resonanzkasten eines Monochords angelehnt. Die hohen Beitäne, welche den knarrenden Ton verursachen, verklingen dann rasch, und der Schlag wird viel präciser.

§. 10.

Einfluss der Umgebung auf die Tonhöhe von Stäben.

Eine Schwierigkeit für die Versuche, will man vergleichbare Zahlen erhalten, entspringt daraus, dass die in Mitschwingung versetzte Umgebung des Stabes die Tonhöhe desselben in sehr complicirter Weise modificirt und zwar unter Umständen so bedeutend, dass der Einfluss der Mitschwingung den Einfluss der Amplitude bei weitem übertrifft. Es mögen einige Versuche, welche dies beweisen, hier Platz finden.

König liefert Gestelle mit Stäbchen, welche die Lissajous'schen Schwingungsfiguren durch die Combination der nach zwei zu einander senkrechten Richtungen verschieden schnellen Schwingungen zeigen. Die Stäbchen sind sehr fest in einen Eisenrahmen eingelassen, welcher drei unveränderlich mit ihm verbundene Füße trägt; ein vierter wird durch eine starke Stellschraube gebildet. Einen solchen Apparat stellte ich möglichst sicher auf einem Tisch auf, belastete den Rahmen mit Gewichten bis zu 14 Pfund, die Tischplatte selbst mit 50 Pfund. Dennoch bekam ich bei dickeren Stäbchen (3^{mm},9 Dicke) ganz verschiedene Schwingungsperioden, wenn das Stativ auf einer anderen

Stelle der Tischplatte aufgestellt oder wenn die den Tisch belastenden Gewichte in ihrer Lage verändert wurden. Auch Verstellen auf einen anderen Tisch bewirkte ebensolche Verschiedenheiten. Ich konnte bei einem Stabe, der nach den beiden Hauptebenen Schwingungen gab, welche im Verhältniß 1:2 standen, erreichen, daß die Schwingungsfigur fast stehend war und sich während 50 Chronometerschlägen um nicht mehr änderte, als vielleicht einer Phasendifferenz von $\frac{T}{8}$ entspricht; aber bei geänderter Anordnung der Belastung auf dem Tisch machte der Stab in 40 Chronometerschlägen einen vollständigen Wechsel und Rückkehr zur ursprünglichen Schwingungsfigur durch.

Directes Einspannen der Stäbe in einen Schraubstock ist vollständig unzulässig. Aber auch, als ich einen Stab (No. 2) von 2^{mm},3 Durchmesser und 303^{mm} Länge in ein cylindrisches Messingstück von 16^{mm} Durchmesser und 20^{mm} Länge nahezu centrisc eingelöthet hatte und dieses in einen großen Schraubstock einspannte, konnte ich, je nach der Richtung, in welcher dasselbe eingeklemmt war, Schwingungsperioden bekommen, welche einer Zeit von etwa 4.25 bis 4.4 Secunden entsprechen. — Ein kleinerer Schraubstock war so fest als möglich an ein dickes Wandbrett angeschraubt und das Brett selbst mit einem Centner belastet. In diesem Schraubstock wurde derselbe Stab in derselben Richtung befestigt, in der er im großen Schraubstock gesessen hatte. Die Erscheinungen waren nun vollständig umgekehrt. Während im großen Schraubstock bei der Art und Weise des Einspannens die Schwingungen parallel den Backen die höheren waren, waren sie jetzt die tieferen geworden; während vorher die halbe Periode 110 Chronometerschläge betrug, war dieselbe jetzt auf 4 Chronometerschläge gesunken. Selbst das schwer belastete Wandbrett schwang fühlbar mit, namentlich wenn die Schwingungen senkrecht gegen die Backen der Schraubstocks erfolgten. — Man könnte glauben, die Befestigung

im Schraubstock selbst sey mangelhaft gewesen. Aber einmal war der Klotz so fest eingespannt, daß man denselben nicht bewegen konnte und auch beim Zupfen des Stabes keine Verrückung desselben fühlte, andererseits giebt es ein sehr einfaches und äußerst empfindliches Mittel darüber zu entscheiden. Die geringste Unsicherheit in der Befestigung zeigt sich nämlich sehr auffällig darin, daß, auch bei cylindrischer Beschaffenheit der Stäbe, die Schwingungen in einer Richtung viel rascher gedämpft werden als in der Richtung senkrecht dazu. Messende Beobachtungen ergaben aber hier keinen Unterschied.

Soviel von Versuchen, deren genauere Verfolgung nicht in meiner Absicht lag, welche aber stets sicher gelingen, wenn man etwas dicke Stäbe anwendet und unter Umständen durch schwaches Anfeilen bewirkt, daß dieselben bei *einer* willkürlich gewählten Befestigungsart ihre Schwingungsfigur recht langsam ändern.

Zum Zwecke der folgenden Messungen wurden die Stäbe in cylindrische Messingklötze von 16^{mm} Durchmesser und 20^{mm} Länge, welche nahezu in der Axe eine Bohrung von passender Weite besaßen, eingelöthet. In ein quadratisches Brett von 35^{mm} Dicke und 210^{mm} Seitenlänge wurde eine Versenkung gebohrt und darin der Messingklotz mit Siegellack eingekittet. Das Brett selbst war mit vier starken Schrauben von 50^{mm} Länge auf ein mit einem Centner belastetes Wandbrett festgeschraubt. Nach Beendigung der Beobachtungen wurde das Messing wieder vorsichtig so lange erwärmt, bis der Siegellack geschmolzen war, dann der Messingklotz etwa 45° um seine Axe gedreht und nach dem Erkalten eine Controllmessung vorgenommen. Soweit beobachtbar war, zeigte sich keine Aenderung im ganzen Verhalten des Stabes, weder eine Drehung der Schwingungsebene in Bezug auf den Stab selbst, noch eine Aenderung der Schwingungsperiode.

§. 11

Einfluß der Amplitude auf die Tonhöhe. Werth der Constante c .

Ich gebe im Folgenden eine tabellarische Zusammenstellung der Resultate. Dieselben beziehen sich auf Stäbe derselben Länge und, soweit möglich, desselben Materials (Stahl), sind also direct mit einander vergleichbar. Ich will nur erwähnen, daß die Dicke derselben bestimmt wurde durch Wägen einer gemessenen Länge und Bestimmung des specifischen Gewichts, der Elasticitätsmodul nach der S'Gravesand'schen Methode durch Biegung. Aus den dabei erhaltenen Zahlen einen Schluß auf das zweite Glied der Beschleunigung zu machen war nicht möglich. Die Senkungen waren bis zu 20^{mm} innerhalb der Ableungsfehler proportional den Belastungen. Bei noch stärkerer Biegung trat schon eine merkliche bleibende Veränderung ein.

Zur Erläuterung der Tabellen genügen folgende Bemerkungen:

Die erste und zweite Columne geben die Amplituden zu Anfang der Bewegung, der Phasendifferenz Null entsprechend. Dieselben nehmen allmählich ab und erlangen bei der Phasendifferenz $\frac{T}{4}$ und $3\frac{T}{4}$ Werthe, welche in den vier folgenden Columnen angegeben sind.

Die vorletzte Columne enthält die Zeiten, welche vergehen vom Eintritt der Phasendifferenz $\frac{T}{4}$ bis zur Differenz $3\frac{T}{4}$. Diese beiden Momente sind dadurch charakterisirt, daß die Schwingungsfigur eine Ellipse ist, deren beide Hauptaxen zusammenfallen mit den beiden Hauptschwingungsrichtungen, welche an der über dem Stab befindlichen Glasplatte markirt sind. Die Hauptaxen der Schwingungsellipse drehen sich gerade in diesem Zeitpunkte sehr rasch, und es läßt sich die Lagenänderung derselben leicht und scharf erkennen.

p bedeutet die Anzahl Beobachtungen, aus denen das Mittel genommen ist.

In allen Tabellen bezeichnet ξ die Richtung, nach welcher die schnelleren Schwingungen stattfanden.

Tabelle I.

Nicht belasteter Stab (1:1) No. 3. Schwingungszahl = 21,91.

No.	Amplituden zu Anfang der Bewegung		Amplituden bei der Phasen- differenz				Zeit in Secunden	p
	ξ_0	η_0	$\frac{T}{4}$		$3 \frac{T}{4}$			
			ξ	η	ξ	η		
1. a	5	5	2,1	2,1	0,25	0,25	17,95	5
b		10	3,8	4,1	0,4	0,6	16,64	3
c		20	5,85	7,7	1,4	1,47	15,11	7
2. a	10	5	2,3	2,2	0,38	0,25	19,53	4
b		10	3,63	4,3	0,4	0,5	17,26	8
c		20	4,9	7,8	0,5	1,7	13,92	8
3. a	20	5	2,8	2,25	0,4	0,25	20,77	4
b		10	3,6	4,2	0,6	0,4	18,68	5
c		20	4,4	8,1	0,9	1,65	14,43	9

Es ergibt sich aus

$$1. a \text{ und } 1. c \quad \overline{c_1} = -0,000050 \quad \overline{c_3} = -0,800010$$

$$2. a \text{ und } 2. c \quad \overline{c_1} = -0,000035 \quad \overline{c_3} = -0,525059$$

$$3. a \text{ und } 3. c \quad \overline{c_1} = -0,000040 \quad -$$

Die Tabelle zeigt durchgängig, daß mit vergrößertem η die Schwingungsperiode, deren Werth (der Phasendifferenz $\frac{T}{4}$ bis $3 \frac{T}{4}$ entsprechend) in der vorletzten Columnne enthalten ist, abnimmt, also muß, da nach η der Ton tiefer ist, der Unterschied größer werden, wenn η zunimmt. Umgekehrt bewirkt Vergrößerung von ξ eine Vergrößerung der Periode. Die Tonerniedrigung folgt auch aus dem

Vorzeichen von c ; in den theoretischen Entwicklungen war $\frac{c}{a}$ positiv angenommen; der Versuch ergibt es negativ. Was die Wurzeln \bar{c}_1 und \bar{c}_2 betrifft, so würde \bar{c}_2 eine Schwingungsperiode von $\frac{1}{3}$ Secunde geben. Das Auftreten zweier Wurzeln erklärt sich dadurch, daß N_2^0 bei Annahme der Wurzel \bar{c}_2 einen anderen, aber sicher falschen Werth bekommen würde.

Tabelle II.

Nicht belasteter Stab (1 : 1). No. 2. Schwingungszahl = 17,86.

No.	Amplituden zu Anfang der Bewegung		Amplituden bei der Phasen- differenz				Zeit in Secunden	p
	ξ_0	η_0	$\frac{T}{4}$		$3\frac{T}{4}$			
			ξ	η	ξ	η		
1. a	5	5	2,8	2,8	0,44	0,44	14,71	6
b		10	5,38	6,1	0,9	1,4	13,98	7
c		20	7,9	12,0	2,7	3,55	12,11	7
2. a	10	5	2,8	2,5	0,5	0,3	16,41	8
b		10	5,38	5,5	1,08	1,2	14,26	5
c		20	7,5	10,0	1,4	2,9	12,57	9
3. a	20	5	3,5	2,3	0,9	0,3	18,05	8
b		10	5,74	5,15	1,48	0,9	15,85	8
c		20	7,75	9,46	1,7	2,4	13,81	5

Es ergibt sich aus

$$2. a \text{ und } 2. c \quad \bar{c}_1 = -0,00002; \quad \bar{c}_2 = -0,30262$$

$$3. a \text{ und } 3. c \quad \bar{c}_1 = -0,00003 \quad \bar{c}_2 = -0,12073$$

$$1. a \text{ und } 1. c \quad \bar{c}_1 = -0,00001 \quad \bar{c}_2 = -0,14015$$

Tabelle III.

Nicht belasteter Stab (1:1) No. 1 (intact).

Schwingungszahl = 9,64.

Amplitude zu Anfang der Bewegung		Zeit in Secunden	p	Amplitude zu Anfang der Bewegung		Zeit in Secunden	p
ξ_0	η_0			η_0	ξ_0		
mm	mm			mm	mm		
5	5	12,15	4	5	5	12,15	4
	10	11,89	5		10	12,17	4
	20	11,89	8		20	13,13	4
10	5	12,17	4	10	5	11,89	5
	10	11,66	7		10	11,66	7
	20	11,49	3		20	12,79	5
20	5	13,13	4	20	5	11,89	8
	10	12,79	5		10	11,49	3
	20	11,32	8		20	11,32	8

Aus Tabelle I und II folgt, daß der Einfluß der Amplitude bei dünnen Stäben *ceteris paribus* kleiner ist, als bei dicken. In Uebereinstimmung damit zeigen die Zahlen für den dünnen Stab No. 1, daß zwar noch der Einfluß der Amplitude erkennbar ist, aber doch schon in so geringem Maasse, daß mitunter die Unsicherheit der Zeitbestimmung überwiegt und schwankende Resultate entstehen. Auf eine Berechnung der Constanten $\frac{c}{a}$ habe ich deshalb verzichtet. Dagegen erschien es mir möglich, daß eine absichtliche Vergrößerung der Schwingungsperiode den Einfluß deutlicher erkennen lasse. Der Stab wurde daher durch vorsichtiges Feilen an der Befestigungsstelle in einer Richtung etwas dünner gemacht. Die Zahlen, welche sich auf den so veränderten Stab beziehen, giebt Tabelle IV. Sie bleiben noch eben so schwankend wie vorher.

Tabelle IV.

Nicht belasteter Stab (1:1) No. 1.
(Schwach in der ξ -Richtung angefeilt.)

Amplitude zu Anfang der Bewegung		Zeit in Secunden	p	Amplitude zu Anfang der Bewegung		Zeit in Secunden	p
ξ_0	η_0			η_0	ξ_0		
mm	mm			mm	mm		
5	5	21,90	3	5	5	21,90	3
	10	20,49	4		10	20,38	3
	20	22,30	5		20	—	—
10	5	20,38	3	10	5	20,49	4
	10	20,38	3		10	20,38	3
	20	20,54	6		20	19,81	4
20	5	—	—	20	5	22,30	5
	10	19,81	4		10	20,54	6
	20	21,00	6		20	21,00	6

Ich stelle der Uebersichtlichkeit halber nochmals die Werthe von $0,375 \cdot \frac{c}{a}$ zusammen; die letzte Columnne giebt die Aenderung der Tonhöhe, welche durch eine constante Amplitude von 5^{mm} würde hervorgebracht werden.

Tabelle V.

No.	Schwin- gungszahl	$0,375 \cdot \frac{c}{a}$	Aenderung der Tonhöhe in Proc., 5^{mm} Amplitude ent- sprechend
1	9,64	Kleiner als 0,00001	Weniger als 0,5 Proc.
2	17,86	0,000 03 0,000 01 0,000 02	0,5 Proc.
3	21,91	0,000 050 0,000 035 0,000 040	0,12 Proc.

Es folgt aus den Zahlen, daß die GröÙe $\frac{c}{a}$ keine Constante ist, sondern für gröÙere Werthe von a wächst, d. h. daß bei höheren Tönen der Einfluß der Amplitude stärker ist als bei tieferen. Scheinbar widersprechen diesem Schluß Beobachtungen, welche die folgende Tabelle enthält. Da sich dieselben aber auf einen, wenn auch schwach belasteten Stab beziehen, so sind dieselben nicht direct mit den vorhergehenden vergleichbar. Qualitativ ergibt wieder dasselbe und auch die Größenordnung $\frac{c}{a}$ ist dieselbe.

Tabelle VI.

Belasteter Stab (1:1). No. 4. Schwingungszahl = 11,16.

No.	Amplituden zu Anfang der Bewegung		Amplituden bei der Phasen- differenz				Zeit in Secunden	p
	ξ_0	η_0	$\frac{T}{4}$		$3\frac{T}{4}$			
			ξ	η	ξ	η		
1. a	5	5	—	—	—	—	—	—
b		10	2,77	5,67	0,64	3,0	16,25	9
c		20	3,03	11,3	0,74	3,45	14,95	10
2. a	10	5	4,25	3,0	0,81	0,79	19,30	7
b		10	3,98	5,0	0,91	1,58	17,12	13
c		20	4,47	9,8	1,02	2,78	15,32	14
3. a	20	5	5,50	2,52	0,33	0,21	22,64	11
b		10	6,0	5,41	0,74	1,3	21,34	5
c		20	6,07	9,41	1,25	2,76	16,07	10

Aus 2. a und 3. a folgt $\overline{c_1} = -0,00006$ $\overline{c_2} = -0,20598$

2. a und 2. b „ $\overline{c_1} = -0,00006$ $\overline{c_2} = -0,15998$

2. b und 3. b „ $\overline{c_1} = -0,00010$ $\overline{c_2} = -0,10870$

§. 12.

Ueber die Abhängigkeit der Dämpfung von der Amplitude und Tonhöhe.

Unter der oben gemachten Annahme, daß die Dämpfung proportional der Geschwindigkeit ist, ergab sich auch für endliche Amplituden noch eine Abnahme derselben in einer geometrischen Reihe. Bis zu welchen Gränzen diese Hypothese gestattet ist, zeigt sich aus den folgenden Tabellen. Die dritte Columnne giebt die Amplitude in Millimetern, die vierte die zugehörige Zeit in Secunden, die fünfte das logarithmische Decrement (natürliche Logarithmen und Secunden). Wie man sieht ist dasselbe nicht constant, nähert sich aber zwischen den Amplituden 10 und 5^{mm} schon sehr demjenigen zwischen 5 und 3^{mm}, so daß man es für die benutzten Stäbe von 5^{mm} Excursion ab als constant ansehen darf. Bei diesen Amplituden ist aber der Einfluß auf die Tonhöhe noch sehr wohl meßbar und weitaus die *meisten Messungen fallen sogar in diese Gränze*. Unabhängigkeit der Dämpfungs-constante und der Tonhöhe von der Amplitude beginnen also nicht an derselben Gränze.

Tabelle VII.

Nummer des Stabes	Schwin- gungs- zahl	Amplitude		Zugehörige Zeit in Secunden	Logarithm. Decrement
		von	bis		
1	9,64	20 ^{mm}	10 ^{mm}	7,07	0,09797
		10	5	10,02	0,06919
		5	3	6,80	0,06544
2	17,86	20	10	4,52	0,15307
		10	5	7,36	0,09420
		5	3	6,79	0,06544
3	21,91	20	10	3,40	0,20400
		10	5	5,49	0,12625
		5	3	4,87	0,10494
4 (belastet)	11,16	20	15	2,45	0,1201
		15	10	4,57	0,0926
		10	5	8,21	0,0839
		5	3	6,79	0,0715

Die logarithmischen Decremente für große Excursionen sind nahezu proportional den Schwingungszahlen. Bei den Decrementen für kleine Amplituden ist die Genauigkeit nur gering. Aber auch, wenn man aus dem Gange, in dem das Decrement sich mit der Amplitude ändert, einen Schluß auf den Gränzwertb macht, dem es sich für unendlich abnehmende Amplituden nähert, verliert sich diese Regelmäßigkeit, welche demnach vielleicht bloß zufällig ist.

Man kann nämlich auch das Decrement als Funktion der Amplitude in der Form ausdrücken.

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \alpha \cdot \xi^2,$$

unter ξ die Amplitude verstanden. Zum Beweise dieser empirisch gefundenen Formel, welche rückwärts einen Schluß auf die Beschleunigung des Widerstandes als Funktion der Geschwindigkeit gestattet, habe ich für die drei Stäbe No. 1. bis No. 3 die Constanten nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet. Als einem beobachteten Decremente zugehörige Amplituden wurden die resp. Mittel aus den Anfangs- und Endamplituden eingeführt; außerdem habe ich, gestützt auf meine subjective Ansicht von der Zuverlässigkeit der einzelnen Zahlen, jedesmal den Decrementen für die Amplitude zwischen 20 und 10^{mm} dreifaches, denjenigen zwischen 10 und 5^{mm} zweifaches, den zwischen 5 und 3^{mm} gelegenen einfaches Gewicht beigelegt. Es wird dies ziemlich der Wirklichkeit entsprechen. Ich gebe eine Zusammenstellung der Constanten und der beobachteten und rückwärts berechneten Werthe des Decrements.

Tabelle VIII.

Stab No. 1.

$$\varepsilon_0 = 0,061207$$

$$x = 0,0001637$$

Amplitude		Logarithm. Decrement		Δ
Anfang	Ende	beob.	berech.	
20 ^{mm}	10 ^{mm}	0,09797	0,09801	+ 0,0004
10	5	0,06919	0,07043	+ 0,0124
5	3	0,06544	0,06381	- 0,0153

Stab No. 2.

$$\varepsilon_0 = 0,06768$$

$$x = 0,0003838$$

Amplitude		Logarithm. Decrement		Δ
Anfang	Ende	beob.	berech.	
20 ^{mm}	10 ^{mm}	0,15307	0,15404	+ 0,00097
10	5	0,09420	0,08929	- 0,00491
5	3	0,06544	0,07382	+ 0,00838

Stab No. 3.

$$\varepsilon_0 = 0,97210$$

$$x = 0,0004785$$

Amplitude		Logarithm. Decrement		Δ
Anfang	Ende	beob.	berech.	
20 ^{mm}	10 ^{mm}	0,20400	0,20480	+ 0,00080
10	5	0,12625	0,12410	- 0,00215
5	3	0,10494	0,10491	+ 0,00003.

Auch bei der Dämpfung zeigt sich, daß der Einfluß der Amplitude um so bedeutender ist, je größer die Schwingungszahl.

Andere Interpolationsformeln von der Form $\varepsilon = \varepsilon_0 + x\xi$ und $\varepsilon = \varepsilon_0 + x\xi^2$ schmiegen sich den Beobachtungen weniger gut an; es scheint demnach der Darstellbarkeit des Decrements als Funktion der Amplitude in der Form $\varepsilon_0 + x\xi^2$ ein Zusammenhang mit der Natur des Dämpfungsvorganges zu Grunde zu liegen.

§. 13.

Abhängigkeit der Dämpfung von der Schwingungsfigur.

Für unendlich kleine Amplituden pflegt man auch eine dämpfende Kraft in zwei senkrechte von einander unabhängige Componenten zu zerlegen. Dieses Verfahren, welches schon an und für sich bedenklich erscheint, ist um so mehr gewagt, wenn dieser Bedingung kleiner Excursionen nicht mehr genügt ist. Es ist a priori nicht gesagt, daß eine Bewegung in einer bestimmten Richtung noch in derselben Weise gedämpft wird, wenn eine Bewegung senkrecht gegen die erste sich damit combinirt.

Die Versuche bestätigen diesen Schluß in sehr auffallendem Maasse. Bestimmt man die Amplitudenabnahme, wenn ein Stab linear nach ξ schwingt und dann wieder die Dämpfung in der ξ -axe, wenn gleichzeitig Schwingungen nach η stattfinden, so ist im Allgemeinen die Dämpfung im zweiten Fall vergrößert. Wenn man sich vorstellt, die Schwingungen nach der zweiten Richtung blieben constant, so würde dennoch die lebendige Kraft des ganzen Systems rascher abnehmen, wenn in Folge der Schwingungen in der zweiten Ebene der Stab zu anderen Bewegungen veranlaßt wird. Es würde also die Dämpfung abhängen von der Schwingungsfigur.

Die Fig. 8, Taf. I giebt eine graphische Darstellung. Die Ordinaten bedeuten Amplituden, die Abscissen die Zeiten. Zu beachten ist bei den Figuren wieder, daß die Schwingungen parallel ξ überall die rascheren sind. Es tritt nämlich eine auch in den Curven (Fig. 8) dargestellte Erscheinung auf, welche vielleicht für die Gesetze des Luftwiderstandes von weiter gehender Bedeutung ist. Die Schwingungen nach ξ und η sind so nahezu von derselben Höhe, daß die Dämpfung für beide, soweit meßbar, dieselbe ist, wenn man nur nach einer von beiden allein schwingen läßt. Man sollte darnach ein ganz symmetrisches Verhalten der beiden Hauptschwingungsebenen erwarten. Statt dessen nimmt bei combinirten Schwingungen

die Dämpfung für die etwas schnelleren sehr bedeutend zu, während sie für die etwas langsameren dieselbe bleibt, mögen Schwingungen senkrecht dazu vorhanden seyn oder nicht.

In der Fig. 8, Taf. I beziehen sich die ausgezogenen Curven auf die Amplituden in der Richtung ξ ; die oberste giebt die Dämpfung an, wenn keine Schwingungen nach η erfolgen; die darunter gelegenen, wenn η resp. $= 5, 10, 20^{\text{mm}}$ ist. Die gestrichelte giebt die Dämpfung für Schwingungen nach η und gilt, welchen Werth auch immer ξ zwischen 0 und 20^{mm} besitzen mag.

Auch auf indirectem Wege kann man sich von diesen Erscheinungen leicht überzeugen, wenn man im Azimuth 45° zupft. Es sollte dann in einem gewissen Moment eine kreisförmige Schwingungsfigur auftreten. Statt dessen entsteht bei der Phasendifferenz $\frac{T}{4}$ eine Ellipse, deren größere Axe den etwas langsameren Schwingungen entspricht. In Uebereinstimmung damit findet eine Drehung der gradlinigen Schwingungsfigur statt, wie die folgende Zusammenstellung zeigt.

Tabelle IX.

Nummer des Stabes	Ursprüngli- ches Azi- muth	Azimuth bei Phasendiff. $\frac{T}{2}$	Urspr. Azimuth, welches bei Phasendiff. $\frac{T}{4}$ eine circulare Figur liefert
1	$+ 45^\circ$	$- 41^\circ,5$	$+ 50^\circ$
1 (angefeilt)	$+ 45^\circ$	$- 45^\circ$	45°
2	$+ 45^\circ$	$- 37^\circ,5$	60°
4 (belastet)	$- 45^\circ$	$+ 41^\circ,5$	53°
	$+ 45^\circ$	$- 39^\circ$	

Auch andere Stäbe, bei denen die Schwingungszahlen sich verhalten parallel ξ und η wie 2 : 1 und 3 : 1, zeigten dieselbe Erscheinung. Nur verhalten sich die beiden Hauptschwingungsebenen wenigstens qualitativ gleich. Fig 9, Taf. I giebt die Dämpfungscurve für einen Stab 1 : 2.

§. 14.

Ueber die Schwingungsform bei endlichen Amplituden.

Die Theorie ergab, daß die Schwingungsform sich zerlegen läßt nach ungeradzahligem Partialtönen. Ich habe Stäbchen schreiben lassen und es zeigte sich in der That, daß dieselben keine Sinuscurven zeichnen. Die unharmonischen Obertöne, welche sich durch eine continuirliche Veränderung der Schwingungsform verrathen müßten, sind offenbar so schwach, daß sie der Beobachtung entgehen. Man erkennt auch leicht, daß die kleinen Kräuselungen, welche auftreten, wenn man den Stab in großen Ellipsen schwingen läßt und welche über die Ellipse laufen, also unharmonischen Tönen entsprechen, einigermaßen deutlich nur bei sehr dünnen Stäbchen sind und rasch verschwinden.

Die Schwingungsform würde auf den ersten Blick ein starkes Auftreten der Octave vermuthen lassen. Bekanntlich ist dieselbe auch im Klange von Stimmgabeln enthalten. Daß man aber aus der Schwingungsform des Stabes nicht ohne große Vorsicht auf die möglicherweise vorhandenen Obertöne schließen darf, geht, abgesehen von den bekannten theoretischen Bedenken, aus einer Vergleichung der Schwingungsform des Stabes mit Schwingungsformen hervor, in denen eine Anzahl Obertöne in der That enthalten sind. Fig. 10 *a* Taf. I zeigt die Schwingungsform eines Stabes, Fig. 10 *b* die paar ersten Schwingungen einer in der Mitte gezupften Saite, wenn gleichzeitig der Schreibstift in der Mitte saß, Fig. 10 *c* die paar ersten Schwingungen einer auf $\frac{1}{3}$ gezupften Saite, wenn der Schreibstift auf $\frac{1}{3}$ sitzt. In Fig. 10 *b* sind also die ungeradzahligem, in *c* die tieferen geradzahligem enthalten. Obschon die Amplituden der Obertöne in beiden Fällen verschieden sind im Verhältniß zum Grundton, ist doch die größere Aehnlichkeit zwischen den Schwingungen des Stabes und der mit ungeradzahligem Partialtönen schwingenden Saite unverkennbar.

Die Schwingungsform entspricht also im großen Ganzen wenigstens einer Form, welche in ungeradzahlige Partialtöne zerlegt werden kann. Es liegt auch darin eine gewisse Bestätigung der Eingangs der Arbeit angenommenen Hypothese über die Form der Beschleunigung.

Ich stelle die Resultate nochmals übersichtlich zusammen.

1. Will man für die elastischen Schwingungen eines symmetrisch zur Ruhelage schwingenden Körpers höhere Potenzen der Amplitude berücksichtigen, so erscheint es nicht statthaft, gerade Potenzen der Amplitude in dem Ausdruck für die Beschleunigung anzunehmen. Berücksichtigt man dagegen von der ungeraden außer der ersten auch noch die dritte, so ergibt sich Folgendes:

a) Die Combination von Theorie und Versuch gestattet eine *numerische Bestimmung des Coëfficienten*, mit welchem in dem Ausdruck für die Beschleunigung die *dritte Potenz der Amplitude* behaftet ist. Derselbe wächst nicht proportional mit dem Coëfficienten des ersten Gliedes der Beschleunigung, sondern rascher als dieser. Bei Erhöhung der Schwingungszahl von 9,64 auf 21,91 ändert sich der Quotient der beiden Coëfficienten von 0,00001 bis 0,00004.

b) Die *Schwingungszahl* läßt sich darstellen als eine nach geraden Potenzen der Amplitude fortschreitende Reihe. Die Tonhöhe nimmt ab, wenn die Amplitude zunimmt, und der Einfluß derselben ist um so bedeutender, je höher der Ton ist. Die Zunahme beträgt bei Amplituden, die sich verhalten zur halben Wellenlänge wie 1:100, für die Schwingungszahl 9,64 weniger als 0,05 Proc. und steigt für die Schwingungszahl 21,91 bis zu 0,12 Proc.

c) Die Bewegung des tönenden Körpers, welche sich bei unendlich kleinen Amplituden durch einen cyclometrischen Cosinus darstellt, geht bei endlichen Excursionen in einen *elliptischen Cosinus der Zeit* über. Dieselbe läßt sich nach harmonischen *ungeradzahligen Partialtönen* zerlegen.

d. Das Experiment ergibt, daß auch bei *endlichen Verschiebungen* die sog. *singulären Richtungen* der elastischen Kraft nach Charakter und Lage *bestehen bleiben*.

2. Die *Dämpfung* ist abhängig

a) von der *Tonhöhe* für unendlich kleine Amplituden. Dieselbe wird größer für höhere Töne.

b) von der *Amplitude*. Das logarithmische Decrement läßt sich darstellen durch die ersten Glieder einer Reihe, welche nach geraden Potenzen der Amplitude fortschreitet. Auch für die Dämpfung ist der Einfluß der Amplitude um so größer, je höher der Ton ist.

c) von der *Schwingungsfigur*. Schwingungen in einer Richtung werden im Allgemeinen stärker gedämpft, wenn gleichzeitig Schwingungen senkrecht gegen die erste Richtung vorhanden sind. Eine dämpfende Kraft läßt sich daher nicht in zwei senkrechte, von einander unabhängige Componenten zerlegen. Sind die beiden senkrecht gegen einander erfolgenden Schwingungen nahezu von derselben Tonhöhe, so treten noch besondere Eigenthümlichkeiten in der Erscheinung auf.

3. Außer diesen Einflüssen macht sich auch noch für die Tonhöhe eines elastischen Körpers dessen *feste Umgebung* geltend. Das Mitschwingen derselben ist im Stande den Einfluß der Amplitude um mehr als das Zehnfache zu übertreffen, einer Aenderung der Tonhöhe danach um fast 1 Proc. entsprechend. Es ist für genaue Untersuchungen nicht gestattet, einen schwingenden Körper als ein für sich bestehendes System aufzufassen.

Würzburg, den 20. November 1873.

V. Ueber ein selbstregistrirendes Instrument zu meteorologischen Lichtmessungen in allgemein vergleichbarem Maafse;
von Henry E. Roscoe.

(Gelesen vor der Royal Society Jan. 22. 1874 und mitgetheilt vom Hrn. Verfasser.)

In einer früheren Abhandlung, welche in diesen Annalen im Jahre 1865 erschien, beschrieb ich ein einfaches Instrument zur Messung der wechselnden Intensität der chemisch wirksamen Strahlen. Vermittelst dieser Methode sind schon wichtige Thatsachen¹⁾ über die Vertheilung der chemischen Activität in der Erd-Atmosphäre und an verschiedenen Punkten der Oberfläche der Erde aufgefunden, aber dennoch wird dieselbe nicht regelmäfsig in den meteorologischen Observatorien benutzt. So lange dies nicht geschieht und die Beobachtungen nicht längere Zeit hindurch an vielen Orten fortgesetzt werden, dürfen wir nicht hoffen, auch nur eine annähernde Kenntniß der Gesetze zu erhalten, welche die Vertheilung dieser Strahlen auf der Oberfläche der Erde oder etwaige jährliche Variationen der chemischen Wirkung der Sonne regeln. Die Ursache, warum diese Methode nicht allgemein eingeführt worden ist, liegt wohl nicht an einem Mangel an Zuverlässigkeit in der Beobachtungsweise oder in den Resultaten, sondern darin, dafs die Beobachtungen wenigstens jede Stunde wiederholt werden müssen um eine zufriedenstellende Curve der Tages-Wirkung zu geben. Dies nimmt natürlich viel Zeit und Mühe in Anspruch und die Obser-

1) *Phil. Trans.* 1867, p. 155. Ueber die chemische Intensität des Tageslichtes in Kew und Para 1865, 1866, 1867 von H. E. Roscoe.

2) *Phil. Trans.* 1870 p. 309. Ueber den Zusammenhang der Sonnenhöhe mit der chemischen Intensität des Tageslichtes am wolkenlosen Himmel von H. E. Roscoe und T. E. Thorpe.

3) *Phil. Trans.* 1871 p. 467. Ueber die Messungen der chemischen Intensität des Tageslichtes während der totalen Sonnenfinsternisse in Catania Dec. 22. 1870 von H. E. Roscoe und T. E. Thorpe.

vatorien, die schon mit Arbeit überladen sind, haben es nicht für möglich gefunden, die nothwendige Zeit solchen Beobachtungen zu widmen.

Die vorliegende Abhandlung enthält die Beschreibung einer Modification der erwähnten Methode, welche auf denselben Grundsätzen beruhend, die Arbeit auf ein Minimum reducirt, ohne die Genauigkeit der Beobachtung zu verringern. Es wird dadurch die Einführung der Methode in die Observatorien möglich gemacht.

Die Abänderung besteht darin, daß das Papier von constanter Empfindlichkeit nach gegebenen Zeit-Intervallen, (z.B. stündlich) während einer vorher bestimmten Zeit durch eine selbstthätige Einrichtung exponirt wird. Der Insolations-Apparat, welcher eine genügende Menge empfindlichen Papiers enthält, wird entweder früh Morgens oder am vorhergehenden Abend in die Position gestellt, in welcher die Beobachtungen gemacht werden sollen. Durch elektrische Verbindung mit einer zu diesem Zweck construirten Uhr, wird das Papier einmal stündlich exponirt, so daß am Abend die stündliche Intensität in der bekannten Weise abgelesen werden kann. Diese selbstregistrirende Einrichtung scheint zwar auf den ersten Anblick einfach, ist aber in der Ausführung Schwierigkeiten unterworfen, die eine erfolgreiche Construction schwer machen, viel Zeit in Anspruch nehmen. Dank der Geschicklichkeit des Hrn. Charles Jordan in Manchester sind diese mechanischen Schwierigkeiten überwunden worden und das Instrument entspricht nun vollständig seinem Zweck.

Die chemische Intensität ist bekanntlich an verschiedenen Orten und zu verschiedenen Zeiten großen Veränderungen unterworfen; zu einer scharfen Bestimmung der chemischen Wirkung ist es aber nöthig, daß das Papier innerhalb bestimmter Gränzen stets eine gewisse Schwärze erhalte. Dieses erreicht man dadurch, daß man verschiedene Punkte des Streifens schnell hintereinander verschiedenen Zeitlängen exponirt und bedient sich dazu der nachstehend beschriebenen Einrichtung. Das Minutenrad der

Uhr (*A* Fig. 1, Taf. IV) ist mit drei Rädern der Reihe nach so verbunden (*B, C, D* Fig. 1), daß das letzte Rad *D* sich einmal alle zwei Minuten um seine Axe dreht. An der Peripherie dieses metallenen Rades sind 11 starke Platin-Nadeln befestigt (mit den Zahlen 1 bis 11 auf Fig. 1 bezeichnet). Jede dieser Nadeln ragt etwa 3 Millimeter aus der Oberfläche des Rades hervor. Wenn sich dieses Rad herumdreht, wird der Reihe nach jede dieser Nadeln einen Augenblick in metallische Verbindung mit dem elastischen Metall-Arm (*E* Fig. 1) gebracht, dessen Ende mit Platin bedeckt ist. Die Platin-Nadeln sind so am Rade befestigt, daß der Contact nur einen Augenblick dauert, dann wieder unterbrochen wird, bis die nächste Nadel in Position kommt. Dieses geschieht im Ganzen 11 Mal. Die Intervalle, während welcher der Contact unterbrochen wird, sind verschieden je nach den Zwischenräumen zwischen den Platinnadeln. In unserem Lande sind folgende Unterbrechungszeiten am zweckmäßigsten gefunden worden.

Intervall	No 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6	No. 7	No. 8	No. 9	No 10.
Secunde	2	3	4	5	7	10	12	17	20	30.

Soll das Instrument an Orten benutzt werden, wo die chemische Intensität entweder viel größer oder viel geringer ist, so müssen andere Zwischenräume benutzt werden. Während das Rad im Contact mit dem elastischen Arm (*E*) ist, geht ein Strom von mehreren Zellen einer kräftigen Batterie durch einen zweiten elastischen Arm *F* und durch Drähte, die die Uhr mit dem Isolationsapparat verbinden. Sobald der Contact bei *E* unterbrochen wird, wird dieser Strom ebenfalls unterbrochen. Das Papier von constanter Empfindlichkeit wird in lange und schmale Streifen zerschnitten wie die Papierstreifen in Morse's Telegraphenapparat. Die Länge (ungefähr 3 Meter) muß für einen Tag genügend seyn. Dieser Papierstreifen wird über die Rolle (*B* Fig. 2, Taf. IV) gewunden, von welcher er über das leichte Metallrad (*W* Fig. 2), dessen Durchmesser etwa

15 Centm. beträgt, geht. Ein Ende des Papierstreifens ist an diesem Ende befestigt. Das Hemmrad (*F* Fig. 2) wird von einer Feder (*S*) in Bewegung gesetzt und hat eine gemeinschaftliche Axe mit dem Rade (*W*). Die Hemmung (*F* Fig. 2) ist in Verbindung mit einem Eisenstück (*K*), welches sich nahe an einem Elektromagnete *M* befindet. Um diesen Elektromagnet geht ein Strom, sobald die metallische Verbindung bei *E* Fig. 1 hergestellt ist.

Geht ein Strom um den Elektromagnet, so wird das Eisenstück *K* angezogen, die Hemmung (*E* Fig. 2) wird nun frei und das Rad mit dem Papier um eine Strecke bewegt, die von der Anzahl der Zähne des Rades *F* abhängt. Sobald der Strom unterbrochen wird, wird das Eisenstück vermittelt einer Spiralfeder *S* in die ursprüngliche Position zurückgebracht.

Wenn das Minutenrad (*A* Fig. 1) der Uhr an einen bestimmten Punkt kommt, drückt eine auf ihm befindliche Nadel (*p*) gegen das lange Ende eines Hebels (*L*); dieser Hebel drückt den elastischen Arm *E* herab. Die Platinadeln des Rades (*D*) drücken nun gegen den Arm *E* und der Strom wird in den gegebenen Zwischenräumen hergestellt und unterbrochen. Das empfindliche Papier wird dadurch nach bestimmten Zwischenräumen um eine Entfernung vorwärtsbewegt, die genügt, um einen frischen Theil unter die kreisförmige Oeffnung zu bringen. Diese kleine Papierscheibe (4^{mm} im Durchschnitt) wird dadurch exponirt, bis der Strom wieder hergestellt ist, der eine frische Scheibe unter die Oeffnung bringt. Es ist leicht zu sehen, wie hierdurch das empfindliche Papier in den oben angegebenen bis zu 80 Secunden reichenden Zeitlängen exponirt wird, bis das Rad *D* eine Umdrehung gemacht hat. Die feste Nadel (*p*) des Minutenrades hat sich während dieser Zeit soweit vorwärts bewegt, daß sie nicht mehr gegen das gebogene und dicke Ende des Hebels (*L*) drückt und das Ende des elastischen Armes *E* wird durch eine isolirte Spiralfeder (*S*) zurückgezogen. Der Arm bleibt nun in dieser Position, bis eine Stunde

verflossen ist, worauf er wieder heruntergepreßt und mit den Platinnadeln in Verbindung gebracht wird. Während dieser Stunde wird eine Papierscheibe exponirt und dadurch stark geschwärzt. Wird im Laufe des Tages eine dieser schwarzen Scheiben markirt, so kann man dadurch auf die Stunden schließen, in welchen die verschiedenen Expositionen stattgefunden haben.

Ist der Apparat im Gebrauch, so wird er durch einen leichten metallischen geschwärzten Deckel geschützt. Auf diesem Deckel befindet sich eine Metallplatte mit einer kreisförmigen Oeffnung (4^{mm} im Durchmesser), deren Rand sorgfältig abgerundet ist. Eine Stahlfeder (*AB* Fig. 2, Taf. IV), über welche der empfindliche Papierstreifen geführt wird, drückt denselben gegen die horizontale Metallplatte, so daß die exponirte Papierscheibe dicht unter der Oeffnung der Metallplatte liegt. Um das Papier und den Apparat während des Regens trocken zu halten, wird derselbe mit einer Glaskuppe bedeckt, wenn das Wetter trübe ist. Der Verlust an Licht, welcher durch das Glas bedingt wird, muß für jedes Instrument experimentell bestimmt werden. Wird der Apparat am Abend auseinandergenommen, was in einem durch eine Sodaflamme erleuchteten Zimmer geschehen muß, so sieht man die schwarzen Scheiben, die eine Stunde exponirt waren. Zwischen denselben erblickt man 10 Scheiben von verschiedenen Nüancen. Diejenige, welche zwei Secunden exponirt war, ist vielleicht kaum sichtbar, während diejenige, welche 30 Secunden exponirt war, vielleicht zu dunkel zur Bestimmung der Intensität ist. Eine der Scheiben wenigstens muß eine Nüance haben, deren Intensität an einem graduirten Streifen (siehe meine frühere Mittheilung ¹⁾) abgelesen werden kann.

Um die Beobachtungen geschwind ablesen zu können, wird mittelst eines Drückers die Hälfte der schattirten Scheiben herausgedrückt. Das eine Ende des Papierstreifens wird sodann in die zum Ablesen bestimmte

1) Diese Annal. Bd. 124, S. 369.

Trommel ¹⁾ geklemmt und die übrig gebliebenen Hälften der gefärbten Scheiben dicht über die graduirten Streifen zugepreßt. Wird die Trommel um ihre horizontale Axe gedreht, so werden die verschiedenen Nüancen der graduirten Streifen an den halbkreisförmigen Oeffnungen der exponirten Scheiben vorbeigeführt und es kann somit der Punkt des graduirten Streifens, dessen Nüance identisch ist mit jedem der schattirten Scheiben, leicht bestimmt werden. Eine jede Nüance wird zehnmal abgelesen und das Mittel genommen.

Ueber die Calibrirung der fixirten Streifen und Blättchen. ²⁾

Die Calibrirung der fixirten Streifen kann mit Vortheil unabhängig vom Pendelapparat ³⁾ auf folgende Weise gemacht werden. Der zu calibrirende Streifen wird auf die zum Ablesen bestimmte Trommel geklebt und die Punkte des Streifens werden bestimmt, deren Nüance gleich ist, wenn verschiedene Stücke des empfindlichen Papiers, die zu gleicher Zeit dem Zenithlicht ausgesetzt waren, aber so, daß ein jedes sich am Boden eines oben offenen Cylinders befand, dessen Oeffnung durch ein Diaphragma bedeckt wurde, welches in den verschiedenen Cylindern verschieden war. Sechs Cylinder von 6 Decim. Länge und 1 Decim. im Durchschnitt wurden zu solcher Calibrirung benutzt. Ein jeder dieser Cylinder war mit einer durchbohrten Metallplatte bedeckt. Die Durchbohrungen waren von verschiedener GröÙe, so daß die relative Intensität der in diesen Cylindern befindlichen Papierstücke die folgende war:

1) *Phil. Trans.* 1865, p. 615, Fig. 6.

2) *Loc. cit.* p. 364.

3) *Diese Annal.* Bd. 117, S. 529.

		Relative Intensität
Cylinder 1		1,00
"	2	2,32
"	3	4,00
"	4	6,13
"	5	8,72
"	6	11,95.

Diese Papierstücke wurden nun in ein dunkles Zimmer gebracht und die Punkte des zu graduirenden Streifens bestimmt, deren Nüance mit den verschiedenen Papierstücken übereinstimmte. So wurde eine Anzahl von Punkten gefunden, deren relative Intensität bekannt war. Die Normalschwärzung ¹⁾ (die der Intensität 1 entspricht) ward nun auf dem Streifen abgelesen und wenn der betreffende Punkt mit einem der vorher fixirten übereinstimmte, so wurden die den gefundenen Punkten correspondirenden Intensitäten leicht gefunden. Mehrere Experimente mit den Cylindern wurden für jeden zu calibrirenden Streifen gemacht, und da im Allgemeinen die Intensität des Tageslichtes bei den verschiedenen Experimenten verschieden seyn wird, ward eine große Anzahl von Punkten gefunden, unter denen einer ziemlich genau mit der Normalschwärze übereinstimmen wird. Als Beispiel gebe ich die folgenden Zahlen, welche für einen mit *C* bezeichneten Streifen gefunden wurden. Die Normalschwärze, die der Intensität 1 entspricht, wurde als bei 132^{mm} liegend gefunden.

Die erste Columne giebt die Nummern des Cylinders, unter welchem das Papier exponirt wurde; die zweite Columne giebt die mittlere Ablesung auf dem zu graduirenden Streifen; die dritte Columne giebt die relative und die vierte die absolute Intensität, wenn die Intensität 1 der Zahl 132 auf dem zu graduirenden Streifen entspricht.

1) Diese Ann. Bd. 117, S. 566.

Experiment A.

I.	II.	III.	IV.
2	170	2,32	0,27
3	163	4,00	0,46
4	151	6,13	0,70
5	131*	8,72	1,00
6	101	11,75	1,35

Experiment B.

I.	II.	III.	IV.
2	168	2,32	0,20
3	158	4,00	0,52
4	146*	6,13	0,79
6	82	11,75	1,51

Experiment C.

I.	II.	III.	IV.
1	166	1,00	0,31
2	150*	2,32	0,72
3	106	4,00	1,24

Experiment D.

I.	II.	III.	IV.
1	173	1,00	0,28
2	157	2,32	0,65
3	119*	4,00	1,12
4	59	6,13	1,72
5	21	8,72	2,44

Experiment E.

I.	II.	III.	IV.
1	161	1,00	0,44
2	130*	2,32	1,02
3	70	4,00	1,76
4	15	6,13	2,69.

Experiment F.

I.	II.	III.	IV.
4	147*	6,13	0,77
4	123	8,72	1,09

Die mit einem Stern bezeichneten Ablesungen wurden benutzt, um die verschiedenen Versuche mit einander zu verbinden. Falls in einem Versuche keine Ablesung identisch gefunden ward mit einer schon früher gefundenen, ward die an der nächst liegenden Ablesung correspondierende Intensität durch Interpolation gefunden. So wurde z. B. im Experiment B die der Ablesung 146 correspondierende Intensität durch Interpolation zwischen den den Ablesungen 131 und 151 entsprechenden Intensitäten in Experiment A gefunden. Aus diesen Zahlen wurden die Intensitäten für die folgenden Punkte gewonnen.

Mm.	<i>J</i>	Mm.	<i>J</i>	Mm.	<i>J</i>	Mm.	<i>J</i>
173	0,28	151	0,70	130	1,02	70	1,76
170	0,27	150	0,72	123	1,09	59	1,72
168	0,29	147	0,77	119	1,12	21	2,44
166	0,31	146	0,79	106	1,24	15	2,69
163	0,46	132	1,00	101	1,35		
158	0,52	131	1,01	82	1,51		

Auf diese Art ward folgende Calibrirungstabelle durch graphische Interpolation erhalten.

I.	II.	I.	II.	I.	II.	I.	II.
10	2,89	56	1,86	102	1,32	148	0,70
1	2,85	7	1,84	3	1,30	49	0,68
2	2,81	8	1,82	4	1,28	150	0,67
3	2,77	9	1,81	5	1,26	1	0,65
4	2,73	60	1,80	6	1,24	2	0,63
5	2,69	1	1,79	7	1,23	3	0,61
6	2,64	2	1,78	8	1,22	4	0,59
7	2,60	3	1,77	9	1,21	5	0,58
8	2,56	4	1,76	110	1,20	6	0,56
9	2,52	5	1,75	1	1,19	7	0,54
20	2,48	6	1,74	2	1,18	8	0,52
1	2,44	7	1,73	3	1,17	9	0,51
2	2,42	8	1,72	4	1,16	160	0,50
3	2,41	9	1,71	5	1,15	1	0,49
4	2,39	70	1,69	6	1,15	2	0,48
5	2,37	1	1,68	7	1,14	3	0,46
6	2,35	2	1,66	8	1,13	4	0,41
7	2,34	3	1,65	9	1,12	5	0,36
8	2,32	4	1,63	120	1,12	6	0,31
9	2,31	5	1,62	1	1,11	7	0,30
30	2,29	6	1,60	2	1,10	8	0,29
1	2,28	7	1,59	3	1,09	9	0,28
2	2,26	8	1,57	4	1,07	170	0,27
3	2,24	9	1,56	5	1,06	1	0,26
4	2,23	80	1,54	6	1,05	2	0,25
5	2,21	1	1,53	7	1,04	3	0,24
6	2,19	2	1,51	8	1,03	4	0,22
7	2,18	3	1,51	9	1,02	5	0,20
8	2,16	4	1,50	130	1,01	6	
9	2,15	5	1,49	1	1,00	7	
40	2,13	6	1,48	2	0,99	8	
1	2,11	7	1,48	3	0,97	9	
2	2,09	8	1,47	4	0,95	180	
3	2,07	9	1,47	5	0,94		
4	2,05	90	1,46	6	0,92		
5	2,03	1	1,45	7	0,90		
6	2,02	2	1,44	8	0,88		
7	2,00	3	1,43	9	0,86		
8	1,99	4	1,42	140	0,85		
9	1,97	5	1,41	1	0,83		
50	1,96	6	1,40	2	0,81		
1	1,94	7	1,39	3	0,79		
2	1,93	8	1,38	4	0,77		
3	1,91	9	1,37	5	0,76		
4	1,90	100	1,36	6	0,74		
5	1,88	1	1,35	7	0,72		

Um die Genauigkeit dieser Calibrirungsmethode zu prüfen, wurde ein Papierstreif im Handinsolator ¹⁾ für bekannte aber wechselnde Zeiten rasch hintereinander dem diffusen Lichte eines wolkenlosen Himmels ausgesetzt. Vermittelst dieser Methode konnte eine zweite Calibrirungstabelle erhalten werden, und es wurde gefunden, daß dieselbe innerhalb der Gränzen der Beobachtungsfehler mit der oben gegebenen übereinstimmte.

Um die Wiederholung der obigen Versuche bei einer jeden neuen Calibrirung zu vermeiden, wurde eine Reihe fixirter Blättchen ²⁾ verfertigt, indem man identische Nüancen auf dem Streifen *C* ablas. Die folgenden Zahlen wurden auf diese Weise erhalten.

Normal-Nüance.	Mittel von 10 Ablesungen.	Intensität.
No. I.	18 ^{mm}	2,56
II.	54	1,90
III.	74	1,63
IV.	117	1,14
V.	132	1,00
VI.	146	0,70
VII.	157	0,54
VIII.	160	0,50
IX.	164	0,41.

Vermittelst dieser fixirten Blättchen kann die Intensität eines jeden graduirten Streifens abgelesen werden.

Ueber die Zubereitung des Papiers in Streifen von constanter Empfindlichkeit.

In der oben erwähnten Abhandlung ³⁾ ist gezeigt worden, daß Papier, welches mit einer Salzlösung gesättigt ist und welches eine Oberfläche von 0,3 Quadratm. besitzt, so gesilbert werden kann, daß jeder Theil des Papiers, nachdem er getrocknet ist, gleiche Empfindlichkeit

1) Diese Annal. Bd. 124, S. 363.

2) Diese Annal. Bd. 124, S. 364.

3) Diese Annal. Bd. 117, S. 552.

besitzt. Da in der oben angegebenen Methode das Papier in langen Streifen benutzt wird, spart es viele Zeit und Mühe, wenn man das Papier zuerst in Streifen schneidet, und dann silbert, daß auch hier das Papier eine gleichmäßige Intensität besitzt wird durch folgende Versuche gezeigt.

Papier, welches mit einer Salzlösung gesättigt war, wurde in Bogen von 2 Decim. im Quadrat auf die Oberfläche einer 12procentigen salpetersauren Silberlösung gelegt. Nachdem es fünf Minuten auf dieser Lösung gelegen hatte, wurde es zum Trocknen aufgehängt. Papier, das mit derselben Salzlösung gesättigt war, wurde in Streifen von 5 Centm. Breite geschnitten, und gesilbert vermittelst einer Silberlösung, welche in einem engen hölzernen Gefäß von 1,5 Meter Länge enthalten war. Aus dem auf diese beiden Arten zubereiteten Papier wurden kleine Stücke geschnitten und auf zwei Insulationsbänder gebracht. Nachdem sie zu gleicher Zeit dem Sonnenlichte ausgesetzt waren, wurde ihre Schattirung bestimmt. Die folgende Tabelle zeigt, daß die auf beiden Arten bestimmte Intensität des Sonnenlichtes identisch ist.

Experiment A

Papier in Bogen			Papier in Streifen		
No.	n	Mittlere Ablesung	Mittlere Ablesung	J	$\frac{J}{n}$
1	20"	76	73	1,03	0,051
2	15	117	115	0,83	0,055
3	20	72	56	1,25	0,062
4	15	78	78	0,98	0,065
5	10	79	74	1,01	0,101
6	10	131	115	0,77	0,077
7	15	76	61	1,20	0,080
8	10	114	113	0,78	0,078
				Mittel	0,071

Experiment B.

Papier in Bogen			Papier in Streifen		
No.	n	Mittlere Ablesung	Mittlere Ablesung	J	$\frac{J}{n}$
1	10"	128	126	0,76	0,070
2	10	120	122	0,73	0,073
3	15	97	114	0,78	0,052
4	5	153	154	0,45	0,090
5	5	117	131	0,66	0,132
6	10	123	125	0,71	0,071
7	5	140	139	0,61	0,122
8	5	135	140	0,60	0,120
9	5	141	142	0,58	0,116
				Mittel	0,094

Die mittlere Intensität des Sonnenlichtes, die sich aus *A* und *B* ergibt, ist deshalb mit Papier, welches in Bogen gesilbert wurde, $\frac{0,066 + 0,098}{2} = 0,082$. Für Papier, welches in Streifen geschnitten und dann gesilbert wurde, $\frac{0,071 + 0,094}{2} = 0,082$. Wir können hieraus schliessen, daß die Methode, Papier in Streifen zu silbern, zuverlässig ist.

Bestimmung der Expositionszeiten des empfindlichen Papiers.

Die Zeit, während welcher das empfindliche Papier exponirt wird, hängt ab von der Zeit, die verfließt, zwischen dem Contact des elastischen Armes (*E* Fig. 1) mit zwei auf einander folgenden Platinnadeln des Rades *D*. Da jedoch eine kurze Zeit nach der Unterbrechung des Stromes verfließt, bis das Hemmungsrad (*F* Fig. 2, Taf. IV) in Bewegung gesetzt wird, so ist es nöthig, die Insolationszeit direkt zu wissen. Dieses wurde vermittelt eines Chronographen bewerkstelligt, der Fünftel-Secunden mit Genauigkeit angab und mir von Hrn. J. B. Jancer geliehen wurde. Eine große Anzahl von Beobachtungen wurde gemacht und aus diesen die Insolationszeit bestimmt. Die längeren Zeiten wurden außerdem vermittelt einer Uhr, die Viertel-Secunden angab, gemessen und identisch gefunden mit den Zeiten, die mit den Chronographen bestimmt waren. Folgende Tabelle wurde so erhalten.

Inte
No

Mittel

vor
unte
im J
Glas
den
bra
acht
sch
peri
nut
Me
Ha
mer
J₁

Intervall No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6	No. 7	No. 8	No. 9	No. 10
2,2	2,8	3,8	5,2	6,7	9,5	10,8	17,3	20,2	31,4
2,0	3,0	2,8	5,3	7,0	8,7	10,3	16,2	20,6	32,0
1,7	3,8	3,0	6,0	7,0	9,3	11,0	17,8	19,7	32,4
2,9	3,1	4,3	5,3	6,8	9,9	10,0	16,9	19,4	31,1
1,7	2,0	3,1	4,8	6,9	9,7	9,7	17,2	20,4	30,7
2,7	2,6	3,9	5,2	6,7	9,0	10,2	18,1	20,5	31,7
2,9	1,9	3,6	6,1	6,8	9,5	10,0	16,6	20,2	31,4
	3,0	4,0	5,2	7,0	9,2	10,3	17,0	20,5	31,1
		4,1	4,5	6,3	10,0	9,9	16,7	20,2	31,6
			5,3	6,9	9,2	10,1	17,9	20,5	32,0
			5,3	7,1	9,7	10,6	16,6	19,7	32,6
				7,0	9,4	10,1	17,0	20,1	32,4
				6,9	10,1	10,3	16,9		
				6,9	10,4	10,0			
				7,0	10,1	10,1			
				7,0	9,7	10,1			
				6,9	10,2	10,3			
Mittel 2'',3	2'',8	3'',6	5'',3	6'',9	9'',6	10'',2	17'',1	20'',2	31'',7

Bestimmung des Absorptions- und Reflexionscoëfficienten
der Glaskuppe.

Um das Papier trocken zu halten und den Apparat vor Regen zu schützen, wird derselbe in feuchtem Wetter unter eine Glaskuppe gestellt; so daß das Papier nahezu im Mittelpunkt des halbkugelförmigen obern Theiles der Glaskuppe liegt. Um den Coëfficienten, welcher durch den Verlust an Intensität, der durch das Glas hervorgerufen wurde, zu bestimmen, wurden gleichzeitige Beobachtungen mit einem Handinsolator und dem auf die beschriebene Art bedeckten Apparat gemacht. Folgende Experimente wurden zur Bestimmung des Coëfficienten benutzt, der bei den am Ende dieser Abhandlung gegebenen Messungen angewandt wurde. Bezeichnet J_h die mit dem Handinsolator, J_e die mit dem selbstregistrierenden Instrument gemessene Intensität, so giebt die Gleichung $J_h = J_e + \text{constante}$ den Werth des Coëfficienten.

Selbstregistrirendes Instrument.

Hand-Instrument.

Zeit	n	Mittlere Ablesung	J	$\frac{J}{n}$
11 ^h 0'	5	154	0,45	0,090
	10	133	0,65	0,065
			Mittel	= 0,078

2 ^h	10	59	1,24	0,124
----------------	----	----	------	-------

2 ^h 30'	5	140	0,60	0,120
	5	137	0,62	0,124
			Mittel	= 0,122

3 ^h	5	137	0,62	0,124
	5	120	0,75	0,150
			Mittel	= 0,137

Zeit	n	Mittlere Ablesung	J	$\frac{J}{n}$
Experim. I. 11 ^h 0' a. m.	5,3	169	0,26	0,049
	10,2	154	0,45	0,044
	17,1	144	0,56	0,033
			Mittel	0,042

Experim. II. 2 ^h p. m.	9,6	145	0,55	0,059
	10,2	138	0,61	0,059
	17,1	60	1,21	0,070
			Mittel	= 0,062

Experim. III. 2 ^h 30' p. m.	5,3	155	0,44	0,083
	6,9	150	0,50	0,072
	9,6	143	0,57	0,059
			Mittel	= 0,071

Experim. IV. 3 ^h 0'	3,6	168	0,23	0,077
	5,3	162	0,36	0,068
	6,9	150	0,50	0,072
			Mittel	= 0,072

Experim. V.

3 ^h 30'	5,3	160	0,39	0,093	3 ^h 30'	5	109	0,81	0,162
	6,9	139	0,61	0,088		5	122	0,73	0,146
	9,6	121	0,74	0,079				Mittel =	0,154
			Mittel =	0,079					

Experim. VI.

4 ^h 0'	9,6	166	0,31	0,082	4 ^h 0'	10	131	0,66	0,066
	10,2	101	0,38	0,087		15	117	0,76	0,051
	17,1	145	0,55	0,082		15	65	1,14	0,076
	20,2	130	0,67	0,083				Mittel =	0,064
			Mittel =	0,084					

Experim. VII.

4 ^h 30'	20,2	116	0,79	0,038	4 ^h 30'	15	59	1,22	0,081
	31,7	68	1,10	0,035					
			Mittel =	0,039					

Experim. VIII.

5 ^h 0'	17,1	137	0,62	0,036	5 ^h	15	76	0,99	0,066
	20,2	133	0,65	0,032					
			Mittel =	0,034					

Die folgende Tabelle zeigt, daß der zu verschiedenen Tageszeiten bestimmte Coëfficient ziemlich constant ist. Der mittlere Werth 1,94 ist deshalb im Folgenden angenommen worden.

Zeit	Coëfficient	Abweichungen vom Mittel
11 ^h 0' a. m.	1,857	— 0,080
2 ^h 0' p. m.	2,000	+ 0,063
2 ^h 30'	1,950	+ 0,013
3 ^h 0'	1,902	— 0,035
3 ^h 30'	1,518	— 0,219
4 ^h 0'	1,939	+ 0,002
4 ^h 30'	2,189	+ 0,252
5 ^h 30'	1,941	+ 0,004
Mittel	1,939	0,083.

Vergleichung der mit dem Handinsolator und dem selbstregistrirenden Instrument erhaltenen Curven der täglichen Intensität.

Während der Monate Mai, Juni und Juli 1873 wurden stündliche Bestimmungen der Intensität des Tageslichtes im Victoria-Park zu Manchester gemacht. An 12 verschiedenen Tagen wurden die Bestimmungen der Intensität mit dem Handinsolator sowohl als mit dem selbstregistrirenden Instrument gemacht. An 10 anderen Tagen wurde nur das selbstregistrirende Instrument benutzt. Ich halte es für unnöthig, die Details dieser Bestimmungen für mehr als 6 Tage zu geben, an denen beide Methoden angewandt wurden, um zu zeigen, daß dieselben übereinstimmende Resultate geben und daß deshalb das selbstregistrirende Instrument zuverlässig ist. Die erwähnten Beobachtungen wurden am 17. und 19 Mai, am 9., 17., 18. Juni und am 1. Juli gemacht. Die folgenden Tafeln und Figuren zeigen die Uebereinstimmung der Beobachtungen. Die einen Figuren geben die Resultate die mit dem Handinsolator gemacht wurden, die anderen, die des selbstregistrirenden Instrumentes.

enen
ist.
nge-

nden

wur-
lich-
ver-
ensi-
stre-
agen
Ich
agen
tho-
ber-
bst-
nten
17.,
feln
ach-
mit
des

Mit dem selbstregistrierenden Instrument.

T	n	Mittlere Ablesung	J	$\frac{J}{n}$
11 ^h 15'	{	9,6	41	1,87
		6,9	90	1,43
		5,3	148	0,84
				Mittel = 0,
12 ^h 15'	{	9,6	47	1,82
		6,9	75	1,57
		5,3	136	0,86
				Mittel = 0,
1 ^h 15'	{	10,2	63	1,68
		6,9	97	1,37
				0,
				Mittel = 0,
2 ^h 15'	{	3,6	144	0,78
		5,3	140	0,82
				0,
				Mittel = 0,
3 ^h 15'	{	5,3	145	0,77
		6,9	92	1,42
		10,2	58	1,72
				0,
4 ^h 15'	{	6,9	143	0,79
		17,1	71	1,60
		9,6	135	0,87
				0,
5 ^h 15'	{	10,2	150	1,70
		17,1	124	0,98
		20,2	114	1,22
				0,
6 ^h 15'	{	20,2	154	0,64
		31,7	152	1,00
				0,
				Mittel = 0,

Beobachtung I. Mai 17. 1873.

Instrument.		Mit dem Hand-Instrument.				
	$\frac{J}{n}$	T	n	Mittlere Ablesung	J	$\frac{J}{n}$
37 43 54	0,195 0,207 0,154 <u>Mittel=0,187</u>	11 ^h 15'	{ 10 5	56 120 Diff.=−0,006	1,74 1,06	0,174 0,212 <u>Mittel=0,193</u>
32 37 36	0,190 0,227 0,162 <u>Mittel=0,193</u>	12 ^h 15'	{ 10 5 10	56 119 55 Diff.=+0,003	1,74 1,10 1,75	0,174 0,220 0,175 <u>Mittel=0,190</u>
38 37	0,163 0,198 <u>Mittel=0,182</u>	1 ^h 15'	{ 5 10 5	130 56 122 Diff.=−0,004	0,92 1,74 1,00	0,184 0,174 0,200 <u>Mittel=0,186</u>
38 32	0,216 0,155 <u>Mittel=0,185</u>	2 ^h 15'	{ 5 10 5	127 57 126 Diff.=0,000	0,95 1,73 0,96	0,190 0,173 0,192 <u>Mittel=0,185</u>
37 42 72	0,145 0,205 0,170 <u>Mittel=0,173</u>	3 ^h 15'	{ 10 5 10	78 139 85 Diff.=+0,019	1,54 0,83 1,48	0,154 0,166 0,148 <u>Mittel=0,156</u>
79 30 37	0,114 0,094 0,091 <u>Mittel=0,099</u>	4 ^h 15'	{ 15 10 15	97 122 99 Diff.=+0,005	1,37 1,00 1,35	0,091 0,100 0,090 <u>Mittel=0,094</u>
70 38 22	0,068 0,057 0,060 <u>Mittel=0,062</u>	5 ^h 15'	{ 20 15 15 15	125 128 129 135 Diff.=+0,006	0,97 0,94 0,93 0,87	0,049 0,062 0,062 0,058 <u>Mittel=0,056</u>
64 00	0,032 0,032 <u>Mittel=0,032</u>	6 ^h 15'	{ 20 25	158 148 Diff.=+0,003	0,58 0,74	0,029 0,030 <u>Mittel=0,029</u>

Mit dem selbstregistrierenden Instrument.				
T	n	Mittlere Ablesung	J	$\frac{J}{n}$
10 ^h 30'	6,9	160	0,54	0,078
	9,6	151	0,69	0,072
	17,1	100	1,34	0,078
	20,2	84	1,49	0,074
	Mittel=0,076			
11 ^h 30'	5,3	127	0,95	0,177
	6,9	52	1,78	0,257
	9,6	48	1,81	0,188
Mittel=0,209				
12 ^h 30'	20,2	138	0,84	0,042
	17,1	155	0,62	0,036
	9,6	168	0,37	0,039
Mittel=0,039				
1 ^h 30'	17,1	98	1,36	0,079
	10,2	145	0,77	0,075
	9,6	152	0,67	0,070
Mittel=0,075				
2 ^h 30'	Keine Beobachtungen.			
3 ^h 30'	17,1	92	1,42	0,083
	10,2	145	0,77	0,075
	9,6	135	0,87	0,090
	6,9	152	0,67	0,097
Mittel=0,083				
4 ^h 30'	9,6	162	0,49	0,051
	17,1	152	0,67	0,037
	20,2	140	0,82	0,040
Mittel=0,046				
5 ^h 30'	31,7	126	0,96	0,030
	20,2	155	0,62	0,030
Mittel=0,030				

ent.	Mit dem Hand-Instrument.				
	$\frac{J}{n}$	T	n	Mittlere Ablesung	$\frac{J}{n}$
	0,078 0,072 0,078 0,074 Mittel=0,076	10 ^b 30'	$\left\{ \begin{array}{l} 25 \\ 15 \\ 10 \\ 15 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 73 \\ 61 \\ 149 \\ 106 \end{array} \right.$ Diff. = -0,008	$\left\{ \begin{array}{l} 1,59 \\ 1,69 \\ 0,72 \\ 1,29 \end{array} \right.$ Mittel = 0,084
	0,177 0,257 0,188 Mittel=0,209	11 ^b 30'	$\left\{ \begin{array}{l} 5 \\ 10 \\ 10 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 148 \\ 34 \\ 41 \end{array} \right.$ Diff. = +0,031	$\left\{ \begin{array}{l} 0,74 \\ 1,94 \\ 1,87 \end{array} \right.$ Mittel = 0,176
	0,042 0,036 0,039 Mittel=0,039	12 ^b 30'	$\left\{ \begin{array}{l} 20 \\ 15 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 142 \\ 151 \end{array} \right.$ Diff. = -0,004	$\left\{ \begin{array}{l} 0,80 \\ 0,69 \end{array} \right.$ Mittel = 0,043
	0,079 0,075 0,070 Mittel=0,075	1 ^b 30'	$\left\{ \begin{array}{l} 10 \\ 10 \\ 7 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 141 \\ 145 \\ 146 \end{array} \right.$ Diff. = -0,014	$\left\{ \begin{array}{l} 0,81 \\ 0,97 \\ 0,76 \end{array} \right.$ Mittel = 0,089
		2 ^b 30'	Keine Beobachtungen.		
	0,083 0,075 0,090 0,097 Mittel=0,083	3 ^b 30'	$\left\{ \begin{array}{l} 10 \\ 15 \\ 10 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 135 \\ 126 \\ 150 \end{array} \right.$ Diff. = +0,009	$\left\{ \begin{array}{l} 0,87 \\ 0,96 \\ 0,70 \end{array} \right.$ Mittel = 0,074
	0,051 0,037 0,040 Mittel=0,046	4 ^b 30'	$\left\{ \begin{array}{l} 15 \\ 20 \\ 25 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 156 \\ 146 \\ 128 \end{array} \right.$ Diff. = +0,004	$\left\{ \begin{array}{l} 0,61 \\ 0,76 \\ 0,94 \end{array} \right.$ Mittel = 0,039
	0,030 0,030 Mittel=0,030	5 ^b 30'	$\left\{ \begin{array}{l} 30 \\ 20 \\ 20 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 146 \\ 159 \\ 131 \end{array} \right.$ Diff. = +0,002	$\left\{ \begin{array}{l} 0,76 \\ 0,56 \\ 0,91 \end{array} \right.$ Mittel = 0,027

Mit dem selbstregistrirenden Instrument.

T	n	Mittlere Ablesung	J	$\frac{J}{n}$
9 ^h 30'	17,1	132	0,66	0,03
	20,2	120	0,75	0,03
	31,7	56	0,125	0,03
				Mittel = 0,03
8 ^h 0'	6,9	114	0,78	0,11
	9,6	85	0,94	0,09
	10,2	55	1,26	0,12
				Mittel = 0,11
9 ^h 0'	5,3	139	0,61	0,11
	6,9	77	0,99	0,14
	9,6	47	1,34	0,14
				Mittel = 0,13
10 ^h 0'	10,2	140	0,60	0,05
	19,1	110	0,80	0,04
	20,2	70	1,07	0,05
				Mittel = 0,05
11 ^h 0'	5,3	138	0,61	0,11
	9,6	20	1,58	0,16
	10,2	17	1,61	0,15
				Mittel = 0,14
12 ^h 0'	9,6	117	0,76	0,07
	10,2	105	0,83	0,09
	17,1	11	1,67	0,09
				Mittel = 0,08
1 ^h 0'	3,6	132	0,66	0,13
	5,3	121	0,74	0,11
	0,9	25	1,54	0,21
				Mittel = 0,11
2 ^h 0'	5,3	114	0,78	0,11
	6,9	112	0,79	0,11
	9,6	72	1,04	0,11
				Mittel = 0,11
3 ^h 0'	9,6	113	0,78	0,07
	10,2	108	0,81	0,07
	17,1	20	1,58	0,07
				Mittel = 0,07
4 ^h 0'	9,6	132	0,66	0,07
	10,2	129	0,68	0,07
	17,1	55	1,26	0,07
				Mittel = 0,07
5 ^h 0'	9,6	163	0,35	0,07
	10,2	161	0,38	0,07
	17,1	137	0,62	0,07
				Mittel = 0,07
6 ^h 0'	10,2	159	0,40	0,07
	17,1	143	0,57	0,07
	20,2	123	0,72	0,07
				Mittel = 0,07

Instrument.	Mit dem Hand-Instrument.				
	$\frac{J}{n}$	T	n	Mittlere Ablesung	$\frac{J}{n}$
	0,039	7 ^h 30'	15	136	0,063
	0,039		20	115	0,77
	0,039		30	56	1,25
	Mittel=0,039			Diff. = -0,002	Mittel=0,041
	0,113	8 ^h 0'	10	84	0,95
	0,098		15	17	1,61
	0,124		10	50	1,31
	Mittel=0,112			Diff. = +0,001	Mittel=0,111
	0,115	9 ^h 0'		Keine Beobachtungen.	
	0,143				
	0,140				
	Mittel=0,133				
	0,059	10 ^h 0'	10	137	0,62
	0,047		15	116	0,77
	0,053		20	62	1,19
	Mittel=0,053			Diff. = -0,005	Mittel=0,058
	0,115	11 ^h 0'	10	30	1,49
	0,165		10	18	1,60
	0,158			Diff. = -0,008	
	Mittel=0,146				Mittel=0,154
	0,079	12 ^h 0'	10	70	1,07
	0,081		10	73	1,03
	0,098		15	17	1,61
	Mittel=0,086			Diff. = -0,070	Mittel=0,106
	0,183	1 ^h 0'		Keine Beobachtungen.	
	0,140				
	0,223				
	Mittel=0,182				
	0,147	2 ^h 0'	5	113	0,78
	0,114		10	18	1,60
	0,108		10	15	1,63
	Mittel=0,123			Diff. = -0,037	Mittel=0,160
	0,081	3 ^h 0'	10	67	1,11
	0,080		10	56	1,25
	0,092		15	15	1,63
	Mittel=0,084			Diff. = -0,031	Mittel=0,115
	0,069	4 ^h 0'	10	83	0,95
	0,067		15	57	1,24
	0,074			Diff. = -0,019	
	Mittel=0,076				Mittel=0,089
	0,036	5 ^h 0'	10	140	0,60
	0,037		10	140	0,60
	0,036		15	121	0,71
	Mittel=0,036			Diff. = -0,029	Mittel=0,056
	0,039	6 ^h 0'	10	152	0,48
	0,033		15	131	0,66
	0,036		20	109	0,81
	Mittel=0,036			Diff. = -0,008	Mittel=0,044

Mit dem selbstregistrierenden Instrument

T	n	Mittlere Ablesung	J	$\frac{J}{n}$
5 ^h 20'	{ 20,2	149	0,51	0,025
	{ 31,7	117	0,76	0,024
				Mittel = 0,025
6 ^h 20'	{ 17,1	116	0,77	0,045
	{ 20,2	76	0,99	0,049
				Mittel = 0,047
7 ^h 20'	{ 5,3	161	0,38	0,072
	{ 6,9	147	0,53	0,077
				Mittel = 0,075
8 ^h 20'	{ 5,3	153	0,47	0,089
	{ 6,9	139	0,61	0,089
				Mittel = 0,089
9 ^h 20'	{ 5,3	145	0,55	0,104
	{ 6,9	138	0,61	0,088
				Mittel = 0,096
10 ^h 20'	{ 6,9	60	1,21	0,175
	{ 9,6	10	1,68	0,175
				Mittel = 0,175
11 ^h 20'	{ 5,3	153	0,47	0,088
	{ 6,9	145	0,55	0,080
	{ 9,6	129	0,68	0,071
				Mittel = 0,080
12 ^h 20'	{ 10,2	154	0,45	0,044
	{ 17,1	125	0,71	0,042
				Mittel = 0,043
1 ^h 20'	{ 5,3	124	0,71	0,134
	{ 6,9	95	0,89	0,129
				Mittel = 0,132
2 ^h 20'	{ 2,8	151	0,49	0,175
	{ 3,6	131	0,66	0,183
	{ 5,3	113	0,78	0,147
				Mittel = 0,168
3 ^h 20'	{ 10,2	155	0,44	0,043
	{ 17,1	142	0,58	0,034
				Mittel = 0,039
4 ^h 20'	{ 10,2	134	0,64	0,063
	{ 17,1	90	0,91	0,053
	{ 20,2	63	0,17	0,058
				Mittel = 0,058
5 ^h 20'	{ 10,2	158	0,41	0,040
	{ 17,1	146	0,54	0,032
	{ 20,2	123	0,72	0,036
	{ 31,7	65	1,14	0,036
				Mittel = 0,036

beobachtung IV. Juni 17. 1873.

Instrument.		Mit dem Hand-Instrument.				
	$\frac{J}{n}$	T	n	Mittlere Ablesung	J	$\frac{J}{n}$
	0,025					
	0,024					
Mittel =	0,025					
	0,045					
	0,049					
Mittel =	0,047					
	0,072					
	0,077					
Mittel =	0,075					
	0,089					
	0,089					
Mittel =	0,089					
	0,104					
	0,088					
Mittel =	0,096					
	0,175					
	0,175					
Mittel =	0,175					
	0,088					
	0,080					
	0,071					
Mittel =	0,080					
	0,044					
	0,042					
Mittel =	0,043					
	0,134					
	0,129					
Mittel =	0,132					
	0,175					
	0,183					
	0,147					
Mittel =	0,168					
	0,043					
	0,034					
Mittel =	0,039					
	0,063					
	0,053					
	0,058					
Mittel =	0,058					
	0,040					
	0,032					
	0,036					
	0,036					
Mittel =	0,036					
	0,040					
	0,032					
	0,036					
Mittel =	0,036					
	0,040					
	0,032					
	0,036					
Mittel =	0,036					

Keine Beobachtungen.

10^h 20' { 5 119 0,75 0,150
5 118 0,76 0,152
10 20 1,58 0,158

Diff. = +0,022 Mittel = 0,153

11^h 20' { 5 150 0,50 0,100
5 153 0,47 0,094
10 117 0,76 0,076

Diff. = -0,007 Mittel = 0,087

12^h 20' 10 156 0,43 0,043
15 137 0,62 0,041

Diff. = +0,001 Mittel = 0,042

1^h 20' Keine Beobachtung.

2^h 20' { 3 145 0,55 0,183
3 123 0,72 0,144
5 132 0,66 0,132

Diff. = +0,015 Mittel = 0,153

3^h 20' { 10 153 0,47 0,047
15 146 0,54 0,036

Diff. = +0,002 Mittel = 0,041

4^h 20' { 10 138 0,61 0,061
15 127 0,69 0,046
20 69 1,09 0,055

Diff. = +0,004 Mittel = 0,054

5^h 20' { 10 158 0,41 0,041
15 153 0,47 0,031
20 120 0,75 0,035
30 73 1,03 0,034

Diff. = +0,001 Mittel = 0,035

Mit dem selbstregistrierenden Instrument.

T	n	Mittlere Ablesung	J	$\frac{J}{n}$
4 ^h 30'	31,7	168	0,28	0,017
5 ^h 30'	{ 20,2	151	0,49	0,024
	{ 31,7	118	0,76	0,024
				Mittel = 0,024
6 ^h 30'	{ 10,2	146	0,54	0,053
	{ 17,1	117	0,76	0,044
				Mittel = 0,049
7 ^h 30'	{ 6,9	152	0,48	0,070
	{ 17,1	61	1,20	0,070
				Mittel = 0,070
8 ^h 30'	{ 3,6	147	0,53	0,147
	{ 5,3	122	0,73	0,138
				Mittel = 0,143
9 ^h 30'	{ 3,6	111	0,80	0,222
	{ 5,3	57	1,24	0,234
				Mittel = 0,228
10 ^h 30'	{ 2,3	133	0,65	0,282
	{ 2,8	118	0,76	0,271
	{ 6,9	10	1,68	0,243
				Mittel = 0,265
11 ^h 30'	{ 3,6	139	0,61	0,169
	{ 6,9	107	0,82	0,111
	{ 9,6	83	0,95	0,099
				Mittel = 0,129
12 ^h 30'	{ 3,6	119	0,75	0,208
	{ 5,3	62	1,19	0,225
	{ 6,9	30	1,49	0,216
				Mittel = 0,216
1 ^h 30'	{ 10,2	133	0,65	0,064
	{ 17,1	73	1,03	0,060
				Mittel = 0,062
2 ^h 30'	17,1	147	0,53	0,031
3 ^h 30'		Keine Beobachtungen.		
4 ^h 30'	31,7	167	0,30	0,017
5 ^h 30'	{ 17,1	149	0,51	0,031
	{ 20,2	112	0,79	0,031
	{ 31,7	—	—	—
				Mittel = 0,031

beobachtung V. Juni 18. 1873.

Moment.	Mit dem Hand-Instrument.					
$\frac{J}{n}$	T	n	Mittlere Ablesung	J	$\frac{J}{n}$	
0,017						
0,024						
0,024						
Mittel = 0,024						
0,053						
0,044						
Mittel = 0,049						
0,070						
0,070	Keine Beobachtungen.					
Mittel = 0,070						
0,147						
0,138						
Mittel = 0,143						
0,222						
0,234						
Mittel = 0,228						
0,282	10 ^b 30'	{	3	116	0,77	0,257
0,271			5	22	0,57	0,314
0,243			5	42	1,39	0,298
Mittel = 0,265				Diff. = -0,018	Mittel = 0,283	
0,169	11 ^b 30'	{	5	144	0,56	0,112
0,111			5	143	0,57	0,114
0,099			10	68	0,10	0,110
Mittel = 0,129				Diff. = +0,017	Mittel = 0,112	
0,208	12 ^b 30'	{	5	71	1,06	0,212
0,225			5	71	1,06	0,212
0,216			7	25	1,54	0,220
Mittel = 0,216				Diff. = +0,001	Mittel = 0,215	
0,064	1 ^b 30'			Keine Beobachtungen.		
0,060						
Mittel = 0,062	2 ^b 30'	{	10	166	0,31	0,031
0,031			15	157	0,42	0,028
				Diff. = +0,001	Mittel = 0,030	
	3 ^b 30'			Keine Beobachtungen.		
0,010	4 ^b 30'			Keine Beobachtungen.		
0,030	5 ^b 30'	{	15	121	0,74	0,049
0,039			20	71	1,06	0,053
—			30	10	1,68	0,056
Mittel = 0,035					Diff. = -0,018	Mittel = 0,053

Mit dem selbstregistrierenden Instrument.

<i>T</i>	<i>n</i>	Mittlere Ablesung	<i>J</i>	
In den ersten zwei Stunden wurde der Protector benutzt				
5 ^h 0'	20,2	160	0,39	
6 ^h 0'	17,1	143	0,57	
Von hier an				
7 ^h 0'	{ 9,6	157	0,59	
	{ 10,2	155	0,62	
	{ 17,1	118	0,14	Mittel =
8 ^h 0'	{ 10,2	172	0,31	
	{ 17,1	165	0,43	
	{ 20,2	165	0,43	Mittel =
9 ^h 0'	{ 17,1	160	0,54	
	{ 20,2	146	0,76	Mittel =
10 ^h 0'	{ 5,3	162	0,49	
	{ 3,6	103	1,32	
	{ 17,1	10	2,18	Mittel =
11 ^h 0'	{ 5,3	127	0,95	
	{ 6,9	157	0,59	
	{ 9,6	152	0,67	Mittel =
12 ^h 0'	{ 2,8	148	0,74	
	{ 3,6	127	0,95	
	{ 5,3	119	1,10	Mittel =
1 ^h 0'	{ 2,8	147	0,75	
	{ 3,6	140	0,82	
	{ 5,3	122	1,00	Mittel =
2 ^h 0'	3,6	122	1,00	
3 ^h 0'	{ 2,8	163	0,47	
	{ 3,6	186	0,61	Mittel =
4 ^h 0'	{ 9,6	165	0,43	
	{ 17,1	127	0,95	Mittel =
5 ^h 0'	{ 6,9	162	0,49	
	{ 9,6	159	0,56	Mittel =

Beobachtung VI. Juli 1. 1873.

Instrument.		Mit dem Hand - Instrument.				
J	$\frac{J}{n}$	T	n	Mittlere Ablesung	J	$\frac{J}{n}$
Protector benutzt.						
0,39	0,027					
0,57	0,064					
Von hier an wurde die Scala Δ benutzt.						
0,59	0,061	7 ^h 0'	10	152	0,67	0,067
0,62	0,062		10	148	0,74	0,074
0,14	0,067		15	128	0,94	0,063
Mittel = 0,063				Diff. = -0,005	Mittel = 0,068	
0,31	0,030	8 ^h 0'	10	169	0,36	0,036
0,43	0,025		15	167	0,39	0,026
0,43	0,023		20	158	0,58	0,029
Mittel = 0,026				Diff. = -0,004	Mittel = 0,030	
0,54	0,032	9 ^h 0'	10	155	0,62	0,062
0,76	0,038		15	143	0,79	0,053
Mittel = 0,035			20	124	0,98	0,049
				Diff. = -0,020	Mittel = 0,055	
0,49	0,092	10 ^h 0'	5	154	0,64	0,128
1,32	0,138		10	90	1,43	0,143
2,18	0,129		15	29	1,98	0,132
Mittel = 0,119				Diff. = -0,015	Mittel = 0,134	
0,95	0,179	11 ^h 0'	5	165	0,43	0,086
0,59	0,085		5	164	0,45	0,090
0,67	0,070		10	142	0,80	0,080
Mittel = 0,111				Diff. = +0,026	Mittel = 0,085	
0,74	0,264	12 ^h 0'	3	156	0,70	0,233
0,95	0,264		3	145	0,77	0,257
1,10	0,207		5	119	1,10	0,220
Mittel = 0,245				Diff. = +0,011	Mittel = 0,234	
0,75	0,268	1 ^h 0'	3	145	0,77	0,257
0,82	0,228		3	144	0,78	0,260
1,00	0,190		5	86	1,47	0,294
Mittel = 0,230				Diff. = -0,040	Mittel = 0,270	
1,00	0,278	2 ^h 0'		Keine Beobachtungen.		
0,47	0,168	3 ^h 0'	3	159	0,56	0,187
0,61	0,170		3	142	0,49	0,163
Mittel = 0,169				Diff. = -0,006	Mittel = 0,175	
0,43	0,045	4 ^h 0'	10	149	0,72	0,072
0,95	0,056		15	143	0,79	0,053
Mittel = 0,051				Diff. = -0,011	Mittel = 0,062	
0,49	0,071	5 ^h 0'	15	120	1,06	0,071
0,56	0,058		10	147	0,75	0,075
Mittel = 0,065				Diff. = -0,008	Mittel = 0,073	

6
sti
an

ber
Be

11

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

Die Integrale der mittleren chemischen Intensität ¹⁾ für 6 Tage, an welchen beide Methoden angewandt wurden, stimmen so genau, wie wir es erwarten können, mit einander überein.

Tägliche Integrale der chemischen Intensität bestimmt

	1) mit dem selbst- registrirenden Instrument	2) mit dem Hand- insolator
Mai 17.	82,8	81,6
" 19.	49,5	47,2
Juni 9.	87,1	96,7
" 17.	51,0	52,2
" 18.	52,2	47,4
Juli 15.	111,2	107,3.

Dem Hrn. Thomas Carnelley B. Sc. sage ich meinen besten Dank für seine werthvolle Hülfe bei den obigen Bestimmungen.

1) Pogg. Ann. Bd. 124, S. 378.

(Hier folgen 6 Beobachtungs-Tabellen.)

**VI. Untersuchung über die galvanische Polaris-
sation und die Vertheilung des Stromes in Elek-
trolyten; von Friedrich C. G. Müller
in Osnabrück.**

Erste Abhandlung.

§. 1.

Obgleich der innere Vorgang der elektrolytischen Stromleitung von dem bei der metallischen Leitung durchaus verschieden ist, indem nach der geläufigsten Auffassung Atome und Moleküle der in Zersetzung befindlichen Flüssigkeit den Transport der Elektricitäten übernehmen, ist man sich doch darüber einig, daß in Bezug auf die Stromverbreitung die Ohm'schen Principien und die Kirchhoff'schen Sätze für beide Arten der Leitung ihre volle, gleiche Gültigkeit haben. Versuche über Stromverbreitung sind trotzdem nur wenige ausgeführt. Poggen-dorff¹⁾, Jacobi²⁾, neuerdings namentlich Quincke³⁾ zeigten, trotzdem ihre Experimente theilweise resultatlos blieben, doch so viel, daß wenn der Strom durch einen dünnen Draht geleitet wird, man eine geringe Verminderung des Widerstandes dadurch erreicht, daß man den Draht mit einem Elektrolyten umgiebt.

Es findet dabei eine Abzweigung des Stromes von dem Draht durch die Flüssigkeit statt. Ob aber die von Quincke quantitativ bestimmte Verminderung des Widerstandes die von der Theorie verlangte ist, darüber erhält man keinen Aufschluß. Wollte man auch nachträglich nicht zurückschrecken vor den großen Schwierigkeiten, welche eine mathematische Entwicklung der WiderstandsgröÙe für die von Quincke benutzte Anordnung darbiete-

1) Pogg. Annal. Bd. LXIV, S. 54.

2) Pogg. Annal. Bd. LXIX, S. 181.

3) Pogg. Annal. Bd. CXLIV, S. 18.

tet, so wäre es doch sehr fraglich, ob die Theorie mit jenem Experiment stimmte, das, wie sich zeigen wird, in der Polarisirung wahrscheinlich eine unberechenbare Fehlerquelle hatte.

In derselben Abhandlung S. 169 beschreibt Quincke einen andern Versuch, der über die Stromleitung in Elektrolyten ebenfalls hätte Aufschluß geben können. Der Strom einer 77gliedrigen Grove'schen Säule wird durch einen prismatischen Trog mit Kupfervitriollösung geleitet. Ein Glimmerblättchen theilt aber den Trog in zwei Hälften und gestattet dem Strom nur durch ein kleines Löchelchen einen Durchgang. Nach den Worten der Abhandlung „floß der Strom innerhalb zweier Kegel mit rechteckförmiger Basis, deren Spitzen in der Oeffnung des Glimmerblattes zusammenstiefsen.“ In diesem Satze liegt eine zweifelhafte Annahme; warum sollte außerhalb des gedachten Kegels kein Strom fließen? Aufklärung würde man von einer Bestimmung des Widerstandes der Flüssigkeit mit und ohne Diaphragma haben erwarten können, wenn der Versuch nicht zu einem ganz andern Zwecke ausgeführt wäre.

Ueber die Stromverbreitung in einem homogenen elektrolytischen Leiter von beliebiger Gestalt fehlen also fast alle Angaben. Bei den bis jetzt über die Leitungsfähigkeit der Elektrolyten angestellten Versuchen befand sich die Flüssigkeit in parallelepipedischen oder cylindrischen Trögen und nahmen die Elektroden die ganze Breite ein; die Größe der Platten bestimmte dann den Querschnitt. Wenn einzelne Forscher bei ihren Versuchen die Elektroden nicht bis auf den Boden eintauchen ließen, oder sie kleiner wählten als den Querschnitt der Flüssigkeit, so nahmen sie ohne Weiteres an, der Widerstand sey derselbe geblieben, also nur von dem Querschnitt der durchlaufenen Flüssigkeit abhängig. Ob bei gleichbleibendem Abstand der Elektroden und unverändertem Querschnitt des flüssigen Leiters bei einer fortgesetzten Verkleinerung der Elektroden der Widerstand derselbe bleibt, ist meines

Wissens durch eine eingehende experimentelle Prüfung nicht entschieden. Eine Erwähnung dieser Verhältnisse geschieht im beschränkten Maasse durch Daniell bei seiner Untersuchung über den Widerstand cylindrischer Zellen¹⁾; am bemerkenswerthesten ist die letzterer Mittheilung von Poggendorff hinzugefügte Notiz, daß nach Ausweis mehrerer Versuche bei der Grove'schen Kette die Vergrößerung der Platinplatte ohne großen Werth sey.

Nachfolgende Arbeit macht den Versuch, die angedeuteten Fragen experimentell zu beantworten. Auf drei Wegen will sie sich ihrem Ziele nähern.

1) Man variire den Querschnitt q und die Länge l des der Einfachheit wegen parallelepipedischen Elektrolyten, ebenso die GröÙe der Polplatten g , und bestimme jedesmal den Widerstand. Da von vornherein feststeht, daß letzterer von g , l , q gleichzeitig abhängt, also $W = f(g, l, q)$, werden sorgfältige und zahlreiche Versuchsreihen die Natur der Function kennen lehren.

2) Es sollen in der Längsrichtung des durchströmten flüssigen Leiters Metallleiter von verschwindendem Widerstande (z. B. ein Stück dicken Kupferdrahts) ohne die Elektroden zu berühren eingeführt und die jedesmalige Vermehrung der Leitungsfähigkeit gemessen werden. Aus den so erhaltenen Reihen läßt sich ebenfalls auf die Stromverbreitung schließen.

3) Die Stromdichtigkeit in verschiedenen Flächenstücken irgend eines Querschnitts soll gemessen werden durch die elektrolytische Action, welche an einer kleinen an der betreffenden Stelle eingebrachten Zwischenplatte stattfindet.

Der Ausführung dieses Planes stellt sich die an den Elektroden und Zwischenplatten auftretende galvanische Polarisation entgegen. Allerdings haben wir zwei nicht polarisirende Combinationen: Kupferplatten in reinem Kupfervitriol²⁾, amalgamirte Zinkplatten in reinem Zinkvi-

1) Pogg. Ann. Bd. LX, S. 387.

2) Man vergleiche §. 7.

triel¹⁾. Ich glaubte aber von vornherein schon deshalb von diesen Elektrolyten absehen zu müssen, weil sie wegen ihres großen eigenen Widerstandes und den dabei zu verwendenden großen Batterien auch mit feinen Apparaten keine Messungen von gewünschter Genauigkeit gestatten. Ich wählte deshalb verdünnte Schwefelsäure, in der leider alle Metalle stark polarisirt werden. Wenn die Grösse der Polarisation genau bekannt wäre, so liesse sich ihr störender Einfluss eliminiren. Allein die von den verschiedensten Forschern angestellten Polarisationsbestimmungen zeigen, daß höchstens das bei grosser Stromdichtigkeit eintretende Maximum, wenn man eine ziemlich weite Fehlergränze annimmt, eine Constante ist, daß aber bei geringerer Dichtigkeit die Polarisation abnimmt. Das Gesetz der Abnahme für ganz geringe Dichtigkeiten, wie sie bei meinen Versuchen oft in Betracht kommen müssen, ist nicht bekannt. Es blieb mir also nichts übrig, als dieses Gesetz selbst aufzusuchen. Der Untersuchung über die Vertheilung des Stromes in Elektrolyten geht also eine eingehende Arbeit über die galvanische Polarisation voran. Die für beide Aufgaben benutzten Apparate sind dieselben. Ihre Beschreibung wird zunächst folgen müssen.

§. 2.

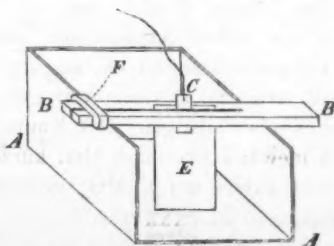
Zur Aufnahme des Elektrolyts diente ein inwendig mit Kautschuk überzogener Holztrog. Die Anfertigung desselben geschieht in der Weise, daß man die genau passenden und eben gehobelten Bretter einzeln mit Kautschukfolie, wie sie in jeder Dicke zu kaufen ist, übernagelt und sie dann durch eine große Anzahl von Schrauben zusammenfügt. Die Fugen dichtet man zur Vorsicht durch Einstreichen von etwas Asphaltlack. In diesen Kasten kommt als Längsscheidewand ein aus drei Dicken zusammengeleimtes, 3 Centm. starkes, sehr gut eben gehobeltes Brett, welches ebenfalls ganz mit Kautschuk überspannt ist. Die Scheidewand ist einige Mm. kürzer als der Trog, ebenso ist ihre Breite um 6 Mm. geringer als die Tiefe

1) Patry, Pogg. Ann. Bd. CXXXVI, S. 495.

des Trog, so daß sie von den Rändern desselben überragt wird, wenn sie in ihm auf einer ihrer schmalen Längsflächen aufgestellt ist. Durch Verstellung dieses Brettes kann man einen Kanal von gröfserer oder geringerer Breite herstellen. Der Gummiüberzug wurde an Stelle des gebräuchlichen Harzüberzugs gewählt, um ein vollständig wasserdichtes Anschließen der Kanalwände an die eingestellten Elektroden erreichen zu können. In der That können zwei und mehrere gleich breite genau rechtwinklige Platten hinter einander in einigem Abstände so dicht in den Kanal eingesetzt werden, daß man in die zwischen ihnen bleibenden Zellen Wasser eingießen kann, ohne daß es in den übrigen Trog fließt. Zu dem Zweck drückt man mit der Hand die Scheidewand fest auf den Boden und an die eingestellten Platten und befestigt dieselbe dann durch einen glatten Holzkeil, welchen man zwischen ihre Stirnfläche und die Kastenwand eindrückt. Hierbei senken sich die Ränder der Platten in den Gummiüberzug ein, und verhindern so, daß Wasser zwischendurch dringt.

Auf dem Rande des Trogs sind ringsum dünne Holzleisten befestigt, welche mit Sorgfalt so abgehobelt sind, daß die Randebeine mit dem Boden parallel ist. Vor dem Gebrauch wird der Trog genau horizontal gestellt, doch kann man sich auch nach der Füllung durch eine auf die Ränder gesetzte Libelle stets der Horizontalität versichern. Von der Vorrichtung, deren ich mich zur Einstellung der Platten bediente, giebt Fig. 1 ein Verständniß. *AA* ist

Fig. 1.



ein Stück des Trogs. Ueber die Ränder desselben wird eine Leiste *BB* von lackirtem Eichenholz gelegt. Sie ist 2 Centm. dick, 2 Cm. breit und noch einmal so lang als die Trogbreite beträgt. Sie ist, wie Fig. zeigt, zu zwei Dritteln ihre Länge aufgesägt. In den Sägeschnitt kann die Elektrode *E* mit gelinder Reibung geschoben werden. *E* wird mit der Batterie verbunden durch einen dünnen Keil *C* von amalgamirtem Kupfer, an den der eine Poldraht gelöthet ist. Dieser Keil wird vor der Platte *E* fest eingedrückt, wobei das Holz federnd nachgiebt. Endlich drückt man die am vordern Ende sich spreizenden Leistenhälften zusammen, und verhindert durch ein darüber geschobenes zweimal rechtwinklig gebogenes Messingstück *F* ihr Zurückweichen. Von selbst verständlich kann man die Platte beliebig hoch einspannen, so daß sie den Boden nicht berührt. Hat man die gewünschte Stellung der Elektrode durch Verschieben der Leiste erreicht, so beschwert man letztere durch ein etwa 3 Kgr. schweres Bleistück. Auf diese einfache Weise ist die Platte nicht nur sehr sicher befestigt, sondern auch vorzüglich mit der Batterie verbunden. Ebenso kann sie leicht und sicher vor-, rück- und seitwärts verstellt werden.

Von den angegebenen Leisten muß man eine Anzahl vorrätig haben. Die Untersuchung wird es auch nöthig machen, daß Platten in der Längsrichtung oder beliebig schräg in die Rinne gestellt werden. Zu dem Behufe habe ich Leisten, welche von der Seite senkrecht oder schräg eingesägt sind. Wie in diesen Schnitten die Platten befestigt werden, ist nach dem Gesagten von selbst verständlich.

Wenn die Untersuchung nicht im Gange ist, wird der Trog mit Glasplatten zugedeckt, um der Verdunstung der darin befindlichen Flüssigkeit vorzubeugen.

Das zu den in Rede stehenden Versuchen angewandte Galvanometer war die kürzlich von mir beschriebene Tangentenbussole ¹⁾. Indem ich im Uebrigen auf jene Beschrei-

1) Pogg. Annal. Bd. CL, S. 93.

bung verweise, wiederhole ich zur besseren Orientirung, daß das Wesentliche meiner Einrichtung in einem dünnen 14 Centm. langen Glasröhrchen besteht, welches, in rechtwinkliger Stellung fest mit der Nadel verbunden, sich als gleicharmige Drehwage mitbewegt. In dem dem Beobachter abgewendeten Ende des Stäbchens ist ein Platindraht eingeschmolzen, über dessen aufwärts gebogene Spitze und den Coconfaden man nach 'einer Scala visirt. Heute habe ich zudem eine nachträgliche Verbesserung anzugeben. Die zum Visiren dienende Platinspitze, welche aus einem engen, kreisförmigen Schlitz frei hervorragte, wird jetzt zur Abhaltung jeden Luftzugs mit einem Pappkästchen überdeckt, dessen zwei gegenüberliegende Wänden aus dünnstem Glas, wie es zu Deckgläschen für Mikroscope benutzt wird, bestehen. Der übrige Schlitz ist ebenfalls durch zwei ringförmige, an die Seiten des Kästchens geleimte Cartonstreifen zugedeckt. Das Kästchen ist an einer Alhidade von Cartonpapier befestigt, und kann so beim Durchleiten eines Stromes mitgedreht werden, bis die abgelenkte Platinspitze, mitten unter demselben, durch die Glaswände gesehen wird.

Von großer Bedeutung für meine Arbeit ist folgender zum Galvanometer gehörende Nebenapparat. Bei sehr vielen galvanometrischen Operationen, namentlich bei Widerstandsbestimmungen, kommt es nicht so sehr darauf an, die Intensität genau zu messen, als die Stromstärke beliebig oft auf eine ganz bestimmte Intensität genau einzustellen. Bei meinem Galvanometer ließ sich zu dem Behufe die einfachste mikroskopische Ablesung einrichten. An dem dem Beobachter zugewandten Ende des erwähnten Glasstäbchens ist ebenfalls ein Platindraht eingeschmolzen, jedoch so kurz, daß sein aufwärts gebogenes Ende aus seinem Schlitz nicht hervorragt. An dasselbe wurde mit Vorsicht ein Glasstreifen, 3 Mm. breit, 15 Mm. lang, 0,2 Mm. dick, mittelst Klebwachs befestigt, so daß es normal zur Richtung des Zeigers 12 Mm. aus dem Schlitz hervorragte. Mitten auf dem Glasstreifen hatte man der Länge

nach
mit
ist d
für
gew
inde
spitz
Hier
das
gebo
nun
mitt
brau
den
im C
Mik
nahm
Bau
eise
auf
ject
mit
den
weit
in C
Ker
strie
The
noch
spri
Dur
Gal
gro
halb
Sca

lieg

nach einen sehr feinen Diamantstrich gezogen, welcher somit einen scharfen Index abgiebt. Von selbst verständlich ist diese Seite gegen Luftzug genau so geschützt, wie es für die andere beschrieben. Auf diese Weise wird für den gewöhnlichen Gebrauch des Galvanometers nichts geändert, indem man vor wie nach über den Faden und die Platinspitze nach der Scala visirt und dort die Intensität abliest. Hierbei bemerke ich noch, daß der Platindraht, welcher das Glasstreifchen mit dem Index trägt, etwas seitwärts gebogen ist, damit die Visirlinie nebenher geht. Hat man nun z. B. gesehen, daß $J = 8$ ist, oder hat man den Strom mittelst des Rheochords auf diese Stärke gebracht, so braucht man nur ein Mikroskop mit Ocularmikrometer auf den Index einzustellen, um ein- für allemal die Intensität 8 im Gesichtsfelde zu haben. Ich fand hier ein sehr gutes Mikroskop von Bénèche mit allem Zubehör vor. Ich nahm den Tubus desselben und befestigte ihn mittelst einer Baumschraube in horizontaler Lage auf einem schweren, eisenfreien Stativ. Dasselbe war so hoch, daß wenn es auf dem Tische vors Galvanometer gerückt wurde, die Objectivlinse in gleicher Höhe mit dem Index war und somit eine schnelle Einstellung auf denselben vollzogen werden konnte. Das Objectiv darf keine zu geringe Brennweite haben. Zur Erleuchtung des Gesichtsfeldes wird in der Verlängerung der Mikroskopaxe eine brennende Kerze aufgestellt. Das Ocularmikrometer hat 40 Theilstiche. Bei 40facher Linearvergrößerung entspricht ein Theil einer Länge von 0,02 Mm. Ein Zehntel läßt sich noch schätzen. Da der Radius des Index 80 Mm. ist, entspricht ein Scalentheil einem Bogen von 51 Secunden. Durch Schätzung kann man somit noch eine Drehung der Galvanometernadel um 5 Bogensekunden beobachten. Diese große Genauigkeit konnte ich ungünstiger Localverhältnisse halber nicht ganz ausnutzen. Ich konnte nur auf $\frac{1}{2}$ bis $\frac{1}{3}$ Scalentheil resp. 25 bis 17 Bogensekunden reflectiren.

Das einzig zu meinen Versuchen dienende Zimmer liegt im dritten Stock der hiesigen Realschule. Um mich

von den Schwankungen des Fußbodens unabhängig zu machen, ließ ich einen Fuß über demselben weg von Wand zu Wand zwei gut ausgetrocknete Balken von Tannenholz legen. Auf diese kam dann der das Galvanometer und das Mikroskop tragende solide Tisch zu stehen. Nebenbei ist die so erzielte erhöhte Stellung sehr bequem, indem man ohne sich stark zu bücken in das Mikroskop blicken oder nach der Scala visiren kann. Wenn so Gehen im Zimmer durchaus nicht störte, so doch häufiges Fahren auf den Straßen in der Nähe des Hauses. Zudem ist der zweite Stock bewohnt und Störungen von dort unvermeidlich. Wenn es daher auf die äußerste Genauigkeit ankommt, müssen die Versuche um Mitternacht vorgenommen werden; und ich bemerke dabei, daß sich bei meiner Galvanometereinrichtung die Messungen bei Kerzenlicht eigentlich am besten machen lassen, indem man die Stelle der Scala, auf die man visirt, durch eine dicht davor gestellte Kerzenflamme hell erleuchtet; dann hebt sich der Coconfaden und die Platinspitze sehr scharf ab.

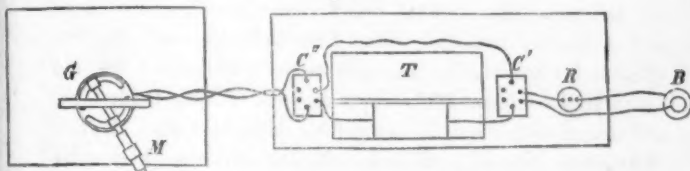
Zum Messen der Widerstände dient das an derselben Stelle beschriebene Rheochord mit Abkühlung der Drähte ¹⁾. Mit demselben habe ich seitdem die Verbesserung vorgenommen, daß die Platindrähte jetzt nicht mehr in die Zuleiter eingelöthet sind, sondern in ganz kleinen, unten an den Zuleitern befindlichen Platinklemmen befestigt werden. So kann man sie beliebig herausnehmen und eventuel durch neue ersetzen. Von dem von mir angewandten Messdraht wiegen 80,75 Centm. 0,9100 Gr. Daraus berechnet sich sein Querschnitt, das spec. Gew. des Platin = 21,45 gesetzt, zu $0,05254 \text{ mm}^2$. Bei der mit aller Genauigkeit vorgenommenen Graduierung des Rheochords zeigte sich,

- 1) Anmerkung. Zur Abkühlung der Drähte meines Rheochords habe ich für kleine Batterien ausgekochtes destillirtes Wasser vorgeschlagen und angewendet. Jetzt ist mir in dem Petroleum eine für alle Fälle gleich gut geeignete Kühlflüssigkeit aufgestoßen. Dasselbe dürfte sich auch für andere galvanische Apparate mit Vortheil als isolirende Flüssigkeit anwenden lassen.

dafs alle Theile des Drahts ein gleiches Leitungsvermögen hatten. Ich kann endlich die Bemerkung nicht unterdrücken, dafs mein Rheorchord sich im Laufe der Versuche gut bewährt hat. Trotzdem bei 8 monatlichem Gebrauch über 3000 Einstellungen mit ihm ausgeführt sind, ist es wie neu: Eine Oxydation der Messingstange mit der Theilung, welche ich der Anwesenheit des Wassers wegen befürchtet hatte, ist durchaus nicht eingetreten.

Den letzten Theil der Ausrüstung bilden zwei Commutatoren. Ihre Rolle wird aus Fig. 2, welche die Disposi-

Fig. 2.



tion des ganzen Apparats angiebt, am besten verstanden werden. *G* ist das Galvanometer, *M* ist das besprochene Mikroskop zur feinen Einstellung. *T* ist der Trog mit Scheidewand; in dem vorderen Kanal sind auch die Elektroden angedeutet. *R* das Rheochord, *C* und *C''* die beiden Commutatoren. Die Drahtverbindung mit der aus guten Gaskohle-Zink-Elementen bestehenden Batterie *B* ist leicht zu übersehen. Der Strom geht der Reihe nach durchs Rheochord, Commutator *C*, den Elektrolyten, Commutator *C''* zum Galvanometer. Wenn man jetzt beide Commutatoren zugleich umschlägt, wird der Strom nur im Elektrolyten gewendet, während er durchs Galvanometer in derselben Richtung läuft. Eine etwaige Differenz der Intensitäten, z. B. durch Ungleichartigkeit der Elektroden veranlaßt, kann dann sofort durchs Mikroskop wahrgenommen werden. Die Anfertigung der Commutatoren erfordert große Vorsicht. Instrumente mit schleifenden Metallfedern sind nach meiner Erfahrung vollständig unbrauchbar. Sie bieten einen nach ihrer Stellung und der Strom-Intensität variablen Uebergangswiderstand, dessen Gröfse mitunter

über 10 Einheiten betrug. Deshalb stellte ich mir 2 Quecksilbercommutatoren von der gebräuchlichen Einrichtung mit 6 Näpfen her. Zu den Brücken benutzte ich 8 Mm. breite, 1 Mm. dicke Kupferstreifen. Die Enden der Leitungsdrähte waren an eben solche Streifen gelöthet. Diese, passend gebogen, tauchten in das Quecksilber und waren zur Sicherheit neben den Näpfen auf der Holzplatte mit Schrauben befestigt. Alle eintauchenden Enden müssen gut amalgamirt seyn. Zur Füllung muß sehr reines, stets staubfreies Quecksilber verwandt werden. Die Prüfung der Commutatoren läßt sich mit der größten Schärfe ausführen. Ich leitete zu dem Behufe den Strom eines Elements durch den Apparat, natürlich ohne Einschaltung eines Elektrolyts, und regulirte ihn so, daß seine Stärke 30 — 40 war. Dann stellte ich das Mikroskop ein und schlug beide Commutatoren möglichst in demselben Momente um. Durchs Mikroskop sah ich, daß die Nadel nur eine kleine Erschütterung erfahren, sich dann sofort genau auf die alte Stelle begab. Ich wiederholte dieses Experiment 20 mal hinter einander mit demselben Erfolg. Uebrigens bemerke ich, daß, so oft ich im Verlauf der Arbeit die Commutation nöthig hatte, vorher diese Prüfung vorgenommen wurde. Zeigte sich dabei einmal, daß der Strom eine Störung erfuhr, so wurde das Quecksilber zur Befreiung von Staub filtrirt und dadurch die alte Güte wieder gewonnen. Zum Schluß theile ich mit, daß alle Theile des Gesamtapparats, namentlich das Galvanometer, von Zeit zu Zeit einer genauern Prüfung unterworfen wurden.

Bevor wir nun mehr die Untersuchung selbst verfolgen, wollen wir uns erst noch die in derselben zu Grunde gelegten galvanometrischen Einheiten bemerken.

Die *Intensität* wird durch das Galvanometer direct in voltametrischen Einheiten angegeben: 1 CC. Knallgas pr. 1 Min. unter Normalverhältnissen

Widerstandseinheit ist ein Centm. meines Rheochorddrahts (siehe oben).

Die Einheit der *Dichtigkeit* hat ein Strom, der eine Fläche von Tausend \square Centm. mit Intensität 1 durchfließt.

§. 3.

Die Gröfse der nach der herrschenden Ansicht als elektromotorische Gegenkraft zu deutenden galvanischen Polarisation ist bisher wesentlich nach zwei Methoden quantitativ bestimmt. Weatstone, Daniell, Svanberg benutzten das Weatstone'sche Verfahren, welches den Vorzug ziemlicher Einfachheit besitzt. Dasselbe leidet jedoch an dem Mangel, dafs seine Resultate auf ein constantes Normal-Zink-Kupferelement bezogen werden müssen. Die Erfahrung lehrt aber, dafs die elektromotorische Kraft der Daniell'schen Kette keineswegs eine constante ist; führt ja Svanberg¹⁾ in einer Arbeit selbst den experimentellen Nachweis, dafs sie sich mit der Concentration und Beschaffenheit der verwendeten Flüssigkeiten ändert. Wir selbst werden unten diesen Umstand eingehend begründen. Eine weit gröfsere Anzahl von Messungen der Polarisation sind von Lenz und Saveljew, Poggendorff, Buff, Beetz nach der sogenannten Ohm'schen Methode ausgeführt. Dabei leitet man den Strom einer Batterie mittelst der zu untersuchenden Elektroden durch den Elektrolyten. Dann ist

$$J = \frac{E - p}{W + W'}.$$

In dieser Formel ist W' der constante Widerstand des Elektrolyten, W der der Batterie und des übrigen Schliessungskreises. Hieraus berechnet sich, wenn E , W , W' bekannt sind

$$p = E - J(W + W').$$

Dieser indirecte Weg ist schwierig und zeitraubend. Es müssen ja E , W und W' gesondert bestimmt werden. Eine jede dieser drei Bestimmungen erfordert aber selbst eine Reihe von Ablesungen und Manipulationen. Die Genauigkeit des Resultats mufs so nothwendig leiden. Man ist also genöthigt, p aus einer grofsen Anzahl von Werthen als Mittel zu nehmen.

Da ich zur Ermittlung der Beziehung zwischen Polarisation und Stromdichtigkeit voraussichtlich hunderte von

1) Pogg. Annal. Bd. LXXIII, S. 290.

genauen Bestimmungen nöthig hatte, trachtete ich zuerst danach, ein neues directes Verfahren aufzufinden, welches die angegebenen Nachtheile nicht hat, namentlich bei wenig Zeitaufwand groſse Genauigkeit bietet. Dieses ist mir gelungen. Ein concretes Beispiel möge mein Verfahren kennen lehren. Wir wollen die Polarisation bestimmen, welche an einer 8 Centm. breiten, genau rechteckigen, amalgamirten Zinkplatte auftritt, wenn sie in unseren Trog 7,2 Centm. tief in verdünnte Schwefelsäure taucht und von der Intensität 8 durchflossen wird.

Wir stellen, wie oben beschrieben, durch Verschieben der Scheidewand einen genau 8 Centm. breiten Kanal her. Die schwach angesäuerte Flüssigkeit steht in demselben 7,2 Centm. hoch. Mittelst zweier amalgamirten Zinkelektroden, die, um sie bequem verschieben zu können, nur 7,5 Cent. breit sind, leitet man den Strom einer 3paarigen Batterie hindurch und bringt durch passende Stellung der Platten und des Rheorchords die Intensität genau auf 8. In unserem Falle ist der Abstand der Elektroden 15,9 Cent. Das Rheochord steht bei 14,1. Durch Einstellen des Mikroskops auf den Index fixiren wir nunmehr die Intensität 8. Die Verhältnisse sind jetzt ausgedrückt durch die Gleichung

$$8 = \frac{E}{W},$$

worin W den Widerstand des gesammten Kreises, E die gesammte darin thätige elektromotorische Kraft, die der Batterie weniger der Gegenkraft an den Elektroden. Jetzt schiebe ich die zu untersuchende 8 Centm. Platte als Zwischenplatte quer in den durchströmten Kanal, wobei sie genau an die Wände und den Boden anschliesst. Dadurch wird E und W nicht geändert, wohl aber tritt an der Zwischenplatte die volle elektrolytische Action und somit die dadurch bewirkte Polarisation p ein. Deshalb geht die Nadel zurück, $J = \frac{E-p}{W}$. Durch Ausschalten einer Drahtlänge können wir aber genau die alte

Intensität 8 wieder herstellen. In unserem Falle geschieht dies, wenn wir das Rheochord auf 2,5 gebracht, mit einem Worte $(14,1 - 2,5) 2 = 23,2$ Centm. ausgeschaltet haben. Die Gleichung für dieses Verhältniß ist

$$8 = \frac{E - p}{W - 23,2}.$$

Diese combinirt mit

$$8 = \frac{E}{W}$$

giebt

$$\begin{aligned} p &= 8 \cdot 23,5 \\ &= 185,6. \end{aligned}$$

Bei einem ersten Versuche geht man natürlich rückwärts, d. h. man stellt zuerst die Zwischenplatten ein und regulirt den Strom auf die gewünschte Intensität J . Darauf nimmt man sie heraus und schaltet eine Länge l ein, bis der Index im Mikroskop genau wieder auf den Nullpunkt gekommen, und die Bestimmung ist vollendet. Die Verhältnisse sind ja in beiden Fällen ausgedrückt durch die Gleichungen

$$J = \frac{E - p}{W}$$

$$J = \frac{W + l}{E}$$

folglich wieder

$$p = Jl.$$

Sofort wiederholt man zu einer zweiten Bestimmung dieselbe Manipulation. Stellt die Platte ein, bringt den Index mittelst Rheochord's auf den Nullpunkt, nimmt sie wieder heraus und stellt sie wieder auf Null ein, und notirt sich die beiden Rheochord-Stellungen. Die zweite und die folgenden Bestimmungen verlaufen weit rascher, vorausgesetzt man nicht nach dem Einstellen der Zwischenplatte eine Zeit lang auf das volle Eintreten der Polarisation warten muß. Denn aus der ersten Bestimmung weiß man die Stellungen des Rheochords, bei denen das Galvanometer bis auf kleine Differenzen eintreten muß. Bei Combinationen mit sofortigem Eintreten des Maximums der Polarisation, z. B. für Kupferplatten in mit Schwefel-

säure versetzter Lösung von Kupfervitriol, gebrauchte ich, nach einiger Uebung höchstens eine Viertelstunde, um eine Reihe von 6 Bestimmungen mit aller Accuratesse zu vollenden. Die Einstellung wird noch dadurch erleichtert, daß man ja durch einen rohen Versuch ermitteln kann, um wie viel das Rheochord ein oder ausgeschoben werden muß, damit die Nadel um einen Scalentheil des Ocularmikrometers vor- oder rückwärts geht. Daß für beliebige Platten und Intensitäten immer genau in der am Beispiel erläuterten Weise verfahren wird, ist von selbst verständlich.

Die so gewonnenen Angaben müssen noch eine kleine Correction erfahren. Der Einfachheit wegen nahmen wir an, der Widerstand werde durch Eintauchen der Zwischenplatte nicht geändert. Streng genommen ist dies nicht richtig, sondern das durchströmte Flüssigkeitsprisma wird beim jedesmaligen Einsetzen der Platte um deren Dicke verkürzt. Es muß also zu dem obigen l noch der Widerstand einer Flüssigkeitsschicht von dem Querschnitt und der Dicke der Zwischenplatte addirt werden. Zu dem Behufe ermittelt man ein- für allemal den Widerstand der Flüssigkeit, um bei allen damit vorgenommenen Versuchsreihen leicht die geringe Correction anbringen zu können. Für unser Beispiel war durch eine Messungsreihe ermittelt, daß 1 Centm. der 8 Centm. breiten Flüssigkeitssäule den Widerstand 10,41 hatte. Die Dicke der Platte betrug 0,8 Mm., entspricht einem Widerstand 0,832. Diese Zahl muß zu dem obigen 23,2 addirt werden, giebt 24,032; also ist genau $p = 192,256$. Es muß noch darauf aufmerksam gemacht werden, daß die Platte genau rechtwinklig zu den Trogwänden einzustellen ist, wozu man sich zur Sicherheit eines kleinen, hölzernen, rechtwinkligen Dreiecks bedient. Uebrigens veranlaßt die schräge Stellung nach meinen Prüfungen erst dann einen bemerkenswerthen Fehler, wenn sie durch das ungeübteste Auge wahrgenommen werden kann.

Indem ich es dem Leser überlasse, aus dem Gesagten

und den in den folgenden §§. verzeichneten zahlreichen Polarisationsbestimmungen sich selbst sein Urtheil über mein Verfahren zu bilden, halte ich es für geboten, die Fehlergränze für mein Galvanometer zu entwickeln, bei dessen Einrichtung leider Sparsamkeit erstes Princip seyn mußte.

Aus Gleichung

$$J = \frac{E}{W}$$

folgt

$$dW = -\frac{W^2}{E} dJ = -\frac{W}{J} \delta J.$$

δJ beträgt nun für mein Galvanometer 0.1. Der Quotient $\frac{W}{J}$ ist auch im ungünstigsten Falle bedeutend größer als 1. Daraus folgt, daß die Angaben des Rheochords, an dem sich noch $\frac{1}{50}$ ablesen läßt, relativ fehlerfrei sind. Dasselbe gilt auch noch für die mikroskopische Ablesung, bei der, wenn man nur auf $\frac{1}{2}$ Mikrometertheil Rücksicht nimmt, $\delta J = \frac{1}{144}$. Alle Fehler fallen demnach dem Galvanometer zur Last.

Die Größe des aus der ungenauen Beobachtung von J möglicher Weise entspringenden Fehlers findet sich leicht. Es ist

$$I. \quad p = J l$$

$$dp = l dJ = \frac{p}{J} \cdot dJ,$$

folglich

$$II. \quad \delta_1 p = \frac{p}{J \cdot 10}$$

Für geringe J wird der Fehler also bedeutend. Für $J = 10$ beträgt er der Formel gemäß 1 Proc. Unter $J = 4$, bin ich deshalb nur in einzelnen Fällen vorgegangen. Geringe Dichtigkeiten wurden durch Vergrößerung der Elektroden erzielt. Sollte zu meiner Freude ein anderer, dem ein empfindliches Spiegelgalvanometer zur Verfügung steht, die Bestimmungen für geringe J wiederholen, so würden dieselben leicht eine Genauigkeit von mindestens 0,1 Proc. erreichen.

Ein zweiter Fehler entspringt aus der Ungenauigkeit bei der wiederholten Einstellung der Nadel auf den Index. Der Gränzfehler läßt sich so ermitteln.

Aus den Gleichungen

$$J = \frac{E}{W} \text{ und } J_1 = \frac{E-p}{W}$$

ergiebt sich die Differenz der Nadelstellungen vor und nach dem Einsetzen der Zwischenplatte:

$$J - J_1 = \frac{p}{W}.$$

Weil nun, wie bereits erwähnt, für die mikroskopische Ablesung $\Delta J = \frac{1}{144}$ ist folgt

$$\frac{\Delta J}{J - J_1} = \frac{W}{144p}.$$

Dieser Fehler kommt natürlich auf Rechnung von l , es ist einfach

$$\Delta l = l \frac{W}{144p} = \frac{W}{J \cdot 144}.$$

Zufolge Gleichung (I) ist also

$$\Delta_1 p = \pm \frac{W}{144}.$$

Dieser Fehler wurde dadurch beseitigt, daß ich l als Mittel aus in der Regel 6 Beobachtungen nahm. Uebrigens ist der Totalfehler bei einer einzelnen Beobachtung in Procenten von p

$$\begin{aligned} \Delta p &= \frac{100}{p} (J \cdot \Delta l \pm l \Delta J + \Delta l \cdot \Delta J) \\ &= \frac{100}{p} \cdot \frac{10E \pm 144p + W}{1440 \cdot J}. \end{aligned}$$

Wenn man allgemein mit dem Galvanometer $\frac{1}{m}$, mit dem Mikroskop $\frac{1}{n}$ abliest, lautet die Formel

$$\Delta p = \frac{100}{p} \cdot \frac{mE \pm np + W}{mnJ}.$$

Hat man ein Spiegelgalvanometer zur Verfügung, so ist das Mikroskop überflüssig und $m = n$. Also in Procenten

$$\Delta p = \frac{100}{p} \cdot \frac{m(E \pm p) + W}{m^2 J}.$$

Ein dritter, meistens ganz unerheblicher Fehler Δ_3 , entsteht bei der Messung der Dicke der Zwischenplatte. Da mir ein Fühlhebel zu Gebote stand, an dem sich Zehntel-Millimeter ablesen ließen, ist für jede der unten verzeichneten Reihen $\Delta_3 p$ leicht zu berechnen.

Nach vorstehender Entwicklung ist man im Stande, für alle Fälle die Fehlergränze zu finden; die erforderlichen Angaben sind jedesmal gemacht. Bei einigen Reihen, bei deren Ausführung die Unruhe so groß war, daß ich glaubte, die Fehler seyen nicht innerhalb der Gränze geblieben, ist das Gewicht $= \frac{1}{2}$ angegeben.

Für ein angewendetes Zink-Kohle-Element ist $E = 659,1$, $W = 5,8$. Für ein frisch gefülltes und darauf eine Stunde, geschlossenes Daniell'sches Element ist $E = 366,3$ als Mittel aus 20 Beobachtungen.

(Schluß im nächsten Heft.)

VII. *Ueber innere latente Wärme; von M. Avenarius.*

Schon vor längerer Zeit glaubte Cagniard de la Tour¹⁾ aus seinen Versuchen den Schluß ziehen zu können, daß eine in einer zugeschmolzenen Glasröhre enthaltene Flüssigkeit, unabhängig vom Raume, welchen dieselbe in der Röhre einnimmt, bei einer bestimmten Temperatur in den dampfförmigen Zustand übergehe. Da aber, bei vollständiger Verflüchtigung, die Dampfspannung vom Raume, welchen die Dämpfe einnehmen, bedingt wird, so würde das erwähnte Resultat nachweisen, daß, bei einer bestimm-

1) Cagniard de la Tour., *Ann. de chim. et de phys.*, T. XXI et XXII.

ten Temperatur, der Uebergang einer Flüssigkeit in den dampfförmigen Zustand unabhängig vom Druck stattfindet.

Die mechanische Wärmetheorie führt zu demselben Schlusse. Betrachten wir nämlich die für die sogenannte innere latente Wärme (auf Grund der Regnault'schen Beobachtungen) von Zeuner¹⁾ aufgestellten empirischen Formeln, so ersehen wir, daß dieselbe mit der Temperatur abnimmt und bei einer gewissen Temperatur ganz verschwindet.

Setzt man nun die für innere latente Wärme erhaltenen Ausdrücke gleich Null, so geben die Wurzeln der Gleichungen die Temperaturen an, bei welchen, unabhängig vom Druck, eine vollständige Verflüchtigung der Flüssigkeit stattfinden muß.

Freilich muß dabei bemerkt werden, daß, da die Constanten dieser nur *empirischen* Formeln aus Beobachtungsergebnissen bei positiver Temperatur abgeleitet sind (Beobachtungen unter 0° findet man bei Regnault nur ausnahmsweise), wir nur den positiven Wurzeln der Gleichungen ein Gewicht geben können.

Von den 6 Flüssigkeiten: Wasser, Chloroform, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chlorkohlenstoff und Aceton, für welche bis jetzt die innere latente Wärme durch eine Function der Temperatur ausgedrückt werden konnte, liegen uns Beobachtungsergebnisse der vollständigen Verflüchtigung nur von zwei Flüssigkeiten vor. Für Aether fand Cagniard de la Tour diese Temperatur gleich 200 und für Schwefelkohlenstoff gleich 275° C.

Berechnet man diese Temperaturen aus den von Zeuner für innere latente Wärme gegebenen Ausdrücken, so erhält man für Aether 281 und für Schwefelkohlenstoff 333° C.

Dieser bedeutende Unterschied in den beobachteten und berechneten Temperaturen kann entweder in den Beobachtungsfehlern von Cagniard de la Tour, oder in der fehlerhaften Aufstellung der auf den Beobachtungen von

1) Zeuner, Grundzüge der mechanischen Wärmetheorie

Regnault basirten empirischen Formeln (von Flüssigkeitswärme, Gasamtwärme usw.), oder endlich in den Beobachtungsfehlern von Regnault selbst gesucht werden.

Ich glaubte die letzte Vermuthung, als die unwahrscheinlichste, fallen lassen zu müssen, und stellte mir die Aufgabe die zwei ersten einer strengen Prüfung zu unterwerfen. Um aber dem zwischen Theorie und Erfahrung durchzuführenden Vergleich mehr Anhaltspunkte zu geben, unterwarf ich dieser Prüfung alle vier Flüssigkeiten Aether, Schwefelkohlenstoff, Chlorkohlenstoff und Aceton, bei welchen die Temperatur der vollständigen Verflüchtigung unter 350° C. zu suchen war¹⁾.

Demnach zerfällt die vorliegende Untersuchung in zwei Theile; im ersten werden die Beobachtungen über vollständige Verflüchtigung von Flüssigkeiten besprochen, im zweiten wird, auf Grund der Regnault'schen Beobachtungen, eine Umrechnung der empirischen Formeln für innere latente Wärme durchgeföhrt.

Beobachtungen.

Die Art der Verflüchtigung einer Flüssigkeit, in hermetisch verschlossenem Raume, ist von so besonderer Art, daß ich es für nothwendig halte, zuerst den Verlauf dieser Verflüchtigung in Kürze auseinanderzusetzen und dann erst die Versuche zu beschreiben, welche die Temperatur dieser Verflüchtigung bestimmen sollten.

In eine, von einem Ende zugeschmolzene, Glasröhre wurde, ungefähr, bis zu einem Drittel des innern Volumens der Röhre, Aether gegossen, derselbe zur Vertreibung der Luft zum Sieden gebracht und dann das offene Ende der Röhre zugeschmolzen.

Das Erwärmen der Röhre geschah in einem Luftbade, welches der Hauptsache nach von dem von mir bei den

1) Aus den von Zeuner aufgestellten Formeln erhält man für die Temperatur der Verflüchtigung von Wasser und Chloroform 727 und 531° C., welche Temperaturen mit gewöhnlichen Mitteln, durchs Experiment, nicht nachzuweisen sind.

thermoelektrischen Versuchen angewandten nicht abwich (eine U-förmige Glasröhre durch zwei Oeffnungen im Deckel eines kupfernen Gefäßes geführt und in demselben fern vom Boden gehalten); nur wurde jetzt der längere Schenkel der gebogenen Glasröhre, in welche die zu untersuchende Flüssigkeit kam, mit einem kupfernen Cylinder umgeben, über diesen ein sehr dickwandiger Glascylinder gesetzt und darüber wieder ein kupferner Cylinder. Beide kupferne Cylinder waren oben durch Böden verschlossen und hatten jeder zwei einander gegenüberliegende, der Axe des Cylinders parallele, Spalten.

Ein gewöhnliches Quecksilberthermometer war, wegen der Möglichkeit des Springens der mit Aether gefüllten Röhre, nicht zu gebrauchen. Man verfuhr daher folgendermaßen:

Durch das offene Ende der gebogenen Glasröhre waren zwei Drähte von Platin und Silber geführt, deren Enden, verlöthet, in dem mittleren Theile des von kupfernen Cylindern umgebenen Schenkels endigten. Die freien Enden der Drähte gingen zu einem Spiegelgalvanometer.

Dieses Thermo-Element, dessen Angaben durch Versuche mit denjenigen eines Quecksilberthermometers verglichen waren, sollte als Thermometer dienen.

Bei Erwärmung des kupfernen Gefäßes wurde Folgendes bemerkt:

Die in der zugeschmolzenen Röhre befindliche Flüssigkeit steigt anfangs langsam hinauf; bei einer bestimmten Temperatur, welche t heißen möge, tritt ein momentaner Stillstand ein, darnach wird die ganze Flüssigkeitssäule trüb (dabei färbt sie sich gelb, roth oder sogar braun) und fängt an rasch zu steigen; in einigen Secunden ist die Trübheit oder Färbung vergangen und die Flüssigkeitssäule, nur durch ein Wölkchen begränzt, steigt weiter und erfüllt in kurzer Zeit die ganze Röhre. Bei weiterer Erwärmung, bis gegen 350° , sind in der ganzen klaren Flüssigkeit keine Veränderungen mehr zu bemerken.

Läßt man die Temperatur sinken, so bleibt die Flüs-

sigt
Trü
bei
big
Rö
Er
Rö
En
die
Trü
Säu
ras
ste
am
nig

Trü
En
Bre
wur
trüb
die
sell
war
Trü

nich
lect
dur
des
mü
Ver
ger
gel
das
Die
die

sigkeit sich gleich bis zur Temperatur τ (bei welcher das Trübwerden und das erste rasche Aufsteigen bemerkt war), bei dieser Temperatur wird sie aber wieder trüb und farbig und je nachdem mehr oder weniger Aether in die Röhre gegossen war, gestaltet sich der weitere Gang der Erscheinung verschieden. In der am meisten gefüllten Röhre schien ein Sinken der Flüssigkeitssäule vom oberen Ende an bemerkt zu werden, in den meisten konnte man die Flüssigkeitssäule nur dann wahrnehmen, nachdem die Trübung theilweise vergangen war, wobei die Höhe der Säule ungefähr dieselbe war, wie vor dem Beginn der raschen Steigerung. Endlich gab es ein Paar, am wenigsten gefüllte, Röhren, in welchen die Flüssigkeit zuerst am unteren Ende zum Vorschein kam und dann, in wenigen Secunden, die frühere Höhe erreichte.

Bei langsamer Erwärmung konnte man, nachdem die Trübung eintrat, das Steigen der Flüssigkeit bis zum oberen Ende der Röhre (durch Verringerung des Gaszutritts zum Brenner) aufhalten. Die Flüssigkeitssäule blieb stehen, wurde bei weiterem Sinken der Temperatur wieder ganz trüb und farbig, und erreichte, indem sie sich aufklärte, die frühere Höhe. Die Trübung trat hier genau bei derselben Temperatur τ ein (die beobachteten Differenzen waren nur Theile eines Grades), bei welcher die frühere Trübung bemerkt war.

Würde man das rasche Steigen der Flüssigkeitssäule nicht dem Uebergange der Flüssigkeit in einen neuen Molecularzustand zuschreiben, sondern die Erscheinung dadurch erklären wollen, daß der Ausdehnungscoefficient des Aethers bei dieser Temperatur sehr groß sey, so müßte man (wenn die Möglichkeit einer vollständigen Verflüchtigung des Aethers zugegeben wird) bei Verringerung der in der Röhre eingeschlossenen Flüssigkeit, dazu gelangen, daß die aufsteigende Flüssigkeitssäule, ehe sie das obere Ende der Röhre erreicht, verflüchtigt würde. Die Beobachtung zeigt aber, daß, wie wenig Flüssigkeit die Röhre auch enthalte, das einmal beginnende rasche Auf-

steigen immer damit endigt, daß die Flüssigkeit die ganze Röhre erfüllt.

Gießt man in die Röhre aber immer weniger Flüssigkeit, so gelangt man dazu, daß die Flüssigkeitssäule nach dem Trübwerden nicht steigt, sondern im Gegentheil rasch sinkt und sich ganz verflüchtigt. Läßt man darnach die Temperatur des Luftbades sinken, so wird das Innere der Röhre bei derselben Temperatur trüb, bei welcher das Trübwerden bei der Erwärmung stattfand und die Flüssigkeit kommt hier immer, vom unteren Ende der Röhre angefangen, zum Vorschein.

Um aus dem Gesagten einen bestimmten Schluß ziehen zu können, mußte zuerst entschieden werden, ob die für jede Röhre constante Temperatur der Trübung der Flüssigkeit auch für alle Röhren dieselbe sey.

Das angewandte Thermoelement konnte diese Frage nicht entscheiden, denn es stellte sich heraus, daß die Erwärmung einer Röhre im Luftbade nicht nur von der Temperatur der Luft im langen Schenkel der gebogenen Glasröhre, sondern auch von der Lage der zu erwärmenden, mit Aether gefüllten Röhre abhing. Wurde z. B. ein Quecksilberthermometer verschieden tief in den erwähnten Schenkel der Glasröhre eingesenkt, so erhielt man, bei constanten Ablenkungen des Galvanometers, verschiedene Angaben. Die Erwärmung in so einem Luftbade scheint hauptsächlich durch strahlende Wärme bedingt zu seyn.

Da die hier zu untersuchenden Röhren schon einmal hoher Temperatur unterworfen waren und die Probe glücklich überstanden (zwei Röhren waren bei diesen Vorversuchen, bei starker Explosion, in Staub verwandelt), so konnte man das weitere Verfahren sehr einfach ausführen.

Es wurde in eine Oeffnung des Deckels eines kupfernen Gefäßes ein Probirglas gesteckt, dasselbe mit Leinöl gefüllt und in diesem vier mit Aether gefüllte Röhren und ein Quecksilberthermometer aufrecht befestigt. Die Röhren waren so gewählt, daß in den einen die Flüssigkeit, nach dem Trübwerden stieg, in den anderen sank.

ode
ren
auß
tiv
zu
ten
abh
roh
tur
in
tat

Flüs
dies
keit

gun
Lein
Que
zog
rück
acht
Art

Ver
liefs
sam
ratur
diffe
recti
liche
gege
ein
hern
muß

Man bemerkte die Temperatur jedes raschen Steigens oder Sinkens in den verschiedenen Röhren und fand Differenzen, welche nur Theile eines Grades ausmachten; da aber außerdem auch diese Differenzen bald positiv, bald negativ ausfielen, so glaube ich zu dem Schlusse berechtigt zu seyn, daß die Trübung des Aethers, in einer verlötheten Glasröhre, bei einer Temperatur stattfinde, welche unabhängig vom Raume ist, welchen die Flüssigkeit im Glasrohre einnimmt, und nehmen wir weiter diese Temperatur für die Temperatur des Uebergangs des flüssigen Aethers in den dampfförmigen, so läßt sich das erhaltene Resultat so aussprechen:

Die Temperatur der vollständigen Verflüchtigung einer Flüssigkeit, in hermetisch verschlossenem Raume, ist von diesem Raume, also auch vom Druck, welchem die Flüssigkeit unterworfen ist, unabhängig.

Die zur Bestimmung der Temperatur der Verflüchtigung angestellten Versuche wurden mit dem erwähnten Leinölbade gemacht. Das angewandte, in 350° getheilte, Quecksilberthermometer war von Geißler in Berlin bezogen, und nachdem die Correction desselben, wegen Verückung des Nullpunkts gemacht worden, wurden die Beobachtungen mit allen vier Flüssigkeiten auf ein und dieselbe Art durchgeführt.

Nachdem das Bad etwas unter die Temperatur der Verflüchtigung der untersuchten Flüssigkeit erwärmt war, liefs man die Temperatur des Bades, abwechselnd, langsam steigen und sinken. Aus allen beobachteten Temperaturen der Trübung, welche nur um Theile eines Grades differirten, wurde das Mittel genommen. Um eine Correction wegen der Abkühlung der außer dem Bade befindlichen Quecksilbersäule des Thermometers zu machen, war gegen den mittleren Theil dieser Säule zum Thermometer ein anderes angelegt, welches letztere, wenigstens annähernd, die mittlere Temperatur der Quecksilbersäule geben mußte. Endlich wurden noch die mit dem Quecksilber-

thermometer erhaltenen Temperaturen zu den entsprechenden Angaben eines Luftthermometers übergeführt.

In der hier folgenden Tabelle giebt die Columnne *a* die unmittelbar beobachteten Temperaturen der Verflüchtigung der nebenbei benannten Flüssigkeiten; Columnne *b* stellt die, wegen Abkühlung der Quecksilbersäule corrigirten und Columnne *c* die zum Luftthermometer übergeführten Temperaturen dieser Verflüchtigung dar.

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Schwefelkohlenstoff	195,1	198,9	196,2
Aether	274,6	283,1	276,1
Chlorkohlenstoff	287,1	300,1	292,5
Aceton	244,2	250,8	246,1.

Berechnung.

Die empirischen Ausdrücke für innere latente Wärme sind aus den empirischen Formeln für Gesamtwärme ¹⁾, Flüssigkeitswärme ²⁾ und den von Zeuner (auf Grund der Regnault'schen Beobachtungen über Dampfspannungen bei verschiedenen Temperaturen) aufgestellten Tabellen für das Verhältniß der zur äußeren Arbeit verwandten Wärme zur Verdampfungswärme zu berechnen.

Wir wollen, gleich Zeuner, dieses Verhältniß durch *q*, die Gesamtwärme durch λ und die Flüssigkeitswärme durch *q* bezeichnen.

Die Zahl der Beobachtungsreihen, welche Regnault zur Berechnung von *q* vorführt, sind: für Aether 4, für Schwefelkohlenstoff 4, für Chlorkohlenstoff 2, für Aceton 2.

Regnault selbst berechnet *q* für Aether aus drei Beobachtungsreihen, ohne einen Grund für die Verwerfung der vierten anzugeben. Ich zog daher alle vier Beobachtungsreihen in Rechnung.

Für die andern drei Flüssigkeiten sind von Regnault alle vorhandenen Beobachtungen in Rechnung gezogen,

1) Regnault, *Mémoires des l'Académie des sciences*, T. XXVI.

2) *Ibid.*

woher ich für diese drei Flüssigkeiten die von Regnault erhaltenen Ausdrücke beibehalte.

Zur Aufstellung der empirischen Formel von λ zeichnet Regnault, auf Grund seiner Beobachtungsergebnisse, eine Curve, wählt auf dieser Curve drei einzelne Punkte und indem er die diesen Punkten entsprechenden Temperaturen (Abscissen) und Gesamtwärmen (Ordinaten) in eine Gleichung von der Form

$$(1) \quad \lambda = a + bT + cT^2$$

einführt, bildet er drei Gleichungen, aus welchen dann a , b und c bestimmt werden.

Um zuverlässige Ausdrücke für λ zu erhalten, mußte, bei der Aufstellung derselben, jede Willkür möglichst ausgeschlossen werden. Nur Eins glaubte ich mir, bei jeder Berechnung, erlauben zu können: da nämlich, nach Regnault's Meinung, die unter 0° gemachten Beobachtungen die zuverlässigsten sind, so zog ich nur die bei positiver Temperatur gemachten in Rechnung.

Für Aether, bei welchem die von Regnault erhaltenen Resultate sehr gut mit einander stimmen und eine regelmäßige Curve aufzuzeichnen erlauben, machte sich die Rechnung sehr einfach: man führte in Gleichung (1) alle beobachteten Temperaturen und die ihnen entsprechenden λ ein, und bildete aus den so erhaltenen Gleichungen drei neue, indem man die (den beobachteten Temperaturen nach) am nächsten zu einander liegenden summirte.

Nachdem aus diesen Gleichungen die Constanten a , b und c bestimmt waren, ergab sich:

$$(2) \quad \lambda = 90,158 + 0,6560 T - 0,0021395 T^2.$$

Aus den vier von Regnault gegebenen Beobachtungsreihen für die Bestimmung von q , welche zu zwei verbunden, zur Aufstellung je einer Gleichung dienten, erhielt man

$$(3) \quad q = 0,5080 T + 0,0008790 T^2$$

und hieraus für die Verdampfungswärme

$$(4) \quad r = \lambda - q = 90,158 + 0,1480 T - 0,0030135 T^2.$$

Um die auf äußere Arbeit verwandte Wärmemenge, welche durch Aqu bezeichnet werde, zu erhalten, wurde $rq = r \frac{Apu}{r}$ für drei Temperaturen 0° , 60° und 120° bestimmt, indem r aus Gleichung (4) und q aus den von Zeuner gegebenen Tabellen entlehnt wurden. Diese Werthe von Apu , mit den ihnen entsprechenden Temperaturen, in Gleichung

$$(5) \quad Apu = \alpha + \beta T + \gamma T^2$$

eingeführt, gaben drei Gleichungen, aus welchen α , β und γ bestimmt wurden. Man erhielt

$$(6) \quad Apu = 7,213 + 0,0490 T - 0,0003730 T^2.$$

Für innere latente Wärme läßt sich darnach, aus Gleichungen (4) und (6), folgender Ausdruck aufstellen:

$$q = r - Apu = 82,945 + 0,0990 T - 0,0026455 T^2$$

und setzt man $q = 0$, so erhält man

$$T = 196,8.$$

Die Zuverlässigkeit der von Regnault gegebenen Versuchsreihen, zur Bestimmung von λ , für Schwefelkohlenstoff, Chlorkohlenstoff, Aceton ist bei weitem nicht gleich. Jede Versuchsreihe stellt ein Mittel von einer sehr verschiedenen Zahl einzelner Beobachtungen dar. Um daher bei der Berechnung das Gewicht jeder Versuchsreihe nicht außer Acht zu lassen, wurde jede, nach Gleichung (1) gebildete, Formel mit der Zahl der einzelnen Beobachtungen multiplicirt, aus welchen das in Rechnung zu ziehende Resultat entnommen war.

Für Schwefelkohlenstoff liegen sehr viele Beobachtungsreihen vor; dieselben gehören den Jahren 1853, 1856 und 1858 an. Die ältesten, welche sich auf die niedrigsten Temperaturen erstrecken und schon dadurch die unzuverlässigsten sind, scheinen den späteren nicht genug zu entsprechen. Man hat daher einiges Recht, sich auf die Beobachtungen von 1856 und 1858 zu beschränken. Alle Beobachtungen des letzten Jahres wurden zur Bildung einer Gleichung verwandt, die Beobachtungen von 1856 von

niedrigster Temperatur gaben eine zweite und die von höchster die dritte Gleichung. Da jede dieser Gleichungen auf 12 einzelnen Beobachtungen beruhte, so konnte man hoffen, einen hinreichend genauen Ausdruck für λ zu erhalten.

Um jedoch zu ersehen, in wiefern diese theilweise willkürliche Rechnung das Endresultat beeinflusse, wurde noch ein anderer Ausdruck für λ gefunden, indem alle Beobachtungsreihen in Rechnung gezogen wurden.

So erhielt man folgende zwei Reihen von Gleichungen

aus den zuverlässigsten

aus allen

Beobachtungsreihen berechnet

$$\begin{aligned}\lambda &= 86,100 + 0,26362 T - 0,0010960 T^2 \\ q &= 0,23523 T + 0,0000815 T^2 \\ r &= 86,100 + 0,02839 T - 0,0011775 T^2 \\ A_{pu} &= 6,901 + 0,03453 T - 0,0001453 T^2 \\ \varphi &= 79,199 + 0,00614 T - 0,0010322 T^2\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\lambda &= 87,256 + 0,23052 T - 0,0009142 T^2 \\ q &= 0,23523 T + 0,0000815 T^2 \\ r &= 87,256 - 0,00471 T - 0,0009957 T^2 \\ A_{pu} &= 6,989 + 0,03209 T - 0,0001320 T^2 \\ \varphi &= 80,267 - 0,03680 T - 0,0008637 T^2\end{aligned}$$

Bei $\varphi = 0$.

$$T = 274,0$$

$$T = 284,3.$$

Für Chlorkohlenstoff wurden einmal alle Beobachtungsreihen in Rechnung gezogen, das andere Mal alle außer einer, welche nicht wie die anderen ein Mittel aus einer Anzahl einzelner Beobachtungen darstellte, sondern das Resultat einer einzigen Beobachtung war.

Man erhielt hier folgende Gleichungen:

aus den zuverlässigsten

aus allen

Beobachtungen berechnet.

λ	$= 51,127 + 0,18063 T - 0,0003988 T^2$	λ	$= 51,167 + 0,17869 T - 0,0003816 T^2$
q	$= 0,19798 T + 0,0000906 T^2$	q	$= 0,19798 T + 0,0000906 T^2$
r	$= 51,127 - 0,01729 T - 0,0004894 T^2$	r	$= 51,167 - 0,01929 T - 0,0004722 T^2$
A_{pu}	$= 3,385 + 0,01906 T - 0,0000725 T^2$	A_{pu}	$= 3,387 + 0,01888 T - 0,0000708 T^2$
e	$= 47,742 - 0,03635 T - 0,0004169 T^2$	e	$= 47,750 + 0,03817 T - 0,0004014 T^2$

Bei $e = 0$.

$T = 298,7$

$T = 300,7$

Die Beobachtungen, welche uns zur Bestimmung der Gesamtwärme von Aceton vorliegen, sind bei weitem nicht so genau wie die für die ersten drei Flüssigkeiten. Es ist nicht nur die Zahl der Beobachtungen sehr gering, sondern sie widersprechen sich sogar in einigen Fällen. Nach Regnault ist diese Unregelmäßigkeit der Unreinheit des von ihm angewandten Acetons zuzuschreiben.

Auch hier verfuhr man auf zweierlei Art; einmal wurden alle Beobachtungsreihen in Rechnung gezogen, das andere Mal alle, mit Ausschluss von zwei, welche letzteren, das Resultat einer einzelnen Beobachtung vorstellend, als die unzuverlässigsten betrachtet werden mußten.

Die hier erhaltenen Gleichungen waren:

aus den zuverlässigsten

aus allen

Beobachtungen berechnet.

λ	$= 136,519 + 0,53823 T - 0,0022650 T^2$	λ	$= 136,072 + 0,45708 T - 0,0012258 T^2$
q	$= 0,50643 T + 0,0003965 T^2$	q	$= 0,50643 T + 0,0003965 T^2$
r	$= 136,519 + 0,03160 T - 0,0026615 T^2$	r	$= 136,072 - 0,04935 T - 0,0016223 T^2$
A_{pu}	$= 8,380 + 0,08092 T - 0,0004620 T^2$	A_{pu}	$= 8,375 + 0,07252 T - 0,0003621 T^2$
ϱ	$= 128,14 - 0,04932 T - 0,0021995 T^2$	ϱ	$= 127,697 - 0,12187 T - 0,0012602 T^2$

Bei $\varphi = 0$

$T = 230,3$

$T = 271,7.$

Zur leichteren Uebersicht sind in der folgenden Tabelle die Resultate und Rechnung gegeben. Die erste Columnne enthält die beobachteten, die zwei letzten die berechneten Temperaturen; neben jeder von diesen ist die Zahl der Regnault'schen Beobachtungen angegeben, welche zur Berechnung der entsprechenden λ und q benutzt wurden.

	Temperaturen					
	beobachtet	berechnet		Aus allen		
		Aus d. zuverlässigsten		Aus allen		
		Beobachtungen		Beobachtungen		
		λ	q	λ	q	
Aether	196,2	196,8	(35 4)	196,8	(35 4)	
Schwefelkohlenstoff	276,1	274,0	(36 4)	284,3	(50 4)	
Chlorkohlenstoff	292,5	298,7	(23 3)	300,7	(24 3)	
Aceton	246,1	230,4	(13 2)	271,7	(15 2)	

Für die ersten drei Flüssigkeiten ist die Uebereinstimmung der beobachteten und berechneten Temperaturen sehr genügend. Obgleich nun für Aceton keine solche

Uebereinstimmung stattfindet, so hat man doch volles Recht, diesen Unterschied der Ungenauigkeit der von Regnault gegebenen Zahlen zuzuschreiben, da die beobachtete Temperatur zwischen den, auf zwei verschiedenen Wegen, berechneten zu liegen kommt.

Alles Gesagte berechtigt uns zu dem Schlusse, daß die aus unmittelbaren Beobachtungen bestimmten Temperaturen der Verflüchtigung einer, in hermetisch verschlossenem Raume enthaltenen, Flüssigkeit mit denen, welche auf Grund der empirischen Formeln für innere latente Wärme berechnet werden, im vollsten Einklange stehen.

Kiew, August 1873.

VIII. Notiz über die Magnetisirungsfunction verschiedener Eisenkörper; von Prof. A. Stoletow in Moskau.

(Aus dem Bulletin de la Soc. Imp. des Naturalistes de Moscou, 1873, No. 4,
vom Hrn. Verfasser mitgetheilt.)

In meiner Arbeit über die Magnetisirung des Eisens ¹⁾ habe ich als Maafs der Magnetisirbarkeit den Neumann'schen Coëfficienten α angenommen. Dieser drückt bekanntlich das Verhältniß aus, in welchem das auf die Volumeneinheit bezogene magnetische Moment zur Gröfse der magnetisirenden Kraft steht, vorausgesetzt, daß das Eisen einen *unendlich langen Cylinder* bildet und gleichmäfsig longitudinal magnetisirt wird. Diesen Coëfficienten (in jenem Aufsätze ist er durch k bezeichnet) habe ich die *Magnetisirungsfunction* der gegebenen Eisensorte genannt, da er abhängig ist von der Gröfse der magnetisirenden Kraft. Eine Analyse der Versuche von v. Quintus Icilius (mit

1) Pogg. Ann. Bd. 144, S. 439; Phil. Mag. (4. sér.) vol. 45, p. 40; ausführlicher als Separatbroschüre (russisch), Moskau, 1872.

Ellip
mir
Sche
wied
sorte
wert
ment
Eise
Unte
Hr.
Verl
durd
aber
ten

1)

2)

Ellipsoiden) und meiner eigenen (mit einem Ringe) hat mir nämlich gezeigt, daß die Function x bei steigender Scheidungskraft zuerst eine rasche Zunahme erleidet, dann wieder abnimmt. Dieses Verhalten scheint bei allen Eisensorten statt zu haben; doch sind die absoluten Zahlenwerthe der Function x bei demselben Werth des Arguments sehr verschieden, je nach der Beschaffenheit des Eisens.

Diese Ergebnisse sind seitdem durch eine gründliche Untersuchung des Hrn. H. A. Rowland bestätigt worden¹⁾. Hr. Rowland zeigt, daß auch für Stahl und Nickel der Verlauf der Function x ein ganz ähnlicher ist und sich durch dieselbe empirische Formel darstellen läßt; daß aber die Constanten dieser Formel sogar für zwei Varietäten ein und desselben Metalls sehr verschieden ausfallen²⁾.

- 1) *On Magnetic Permeability, and the Maximum of Magnetism of Iron, Steel and Nickel. Phil. Mag. (4. sér.) vol. 46, p. 140 (August 1873).* Mit dem Namen „magnetic permeability“ wird nach Sir W. Thomson die Größe $\mu = 1 + 4\pi x$ bezeichnet, welche, da x hier überhaupt viel größer als Eins ist, sich nahezu proportional mit x verändert.
- 2) Hr. Prof. Wiedemann, bei der Besprechung meiner Arbeit Galvanismus, 2. Aufl., Bd. II, S. 518), betrachtet die aus Versuchen mit dem Ringe berechnete Function als eine andere Magnetisirungsfuction, welche nicht zu verwechseln sey mit derjenigen, die aus Versuchen mit „ungeschlossenen Systemen“ erhalten würde.

Diese Unterscheidung scheint mir nicht genügend motivirt zu seyn. Der remanente Magnetismus, um den es sich hier handelt, ist auch in Stäben vorhanden. Betrachten wir einen sehr dünnen und langen Stab und einen Ring, beide gleichmäßig magnetisirt, so ist der Unterschied derselben auf den remanenten Magnetismus kaum als beträchtlich anzuschlagen. Die entmagnetisirende Kraft, welche von der eigenen Eisenmasse herrührt, wird im Ringe gleich Null seyn; im Stabe ist sie eine kleine Größe von der Ordnung von $\frac{w}{l^3}$,

wo w den Querschnitt, l die Länge des Stabes darstellt (Maxwell's, *Treatise on Electricity and Magnetism, vol. II, p. 67*). In beiden Fällen ist eine äußere Kraft erforderlich, um den ganzen zurückgebliebenen Magnetismus abzuschütteln. Beobachten wir immer die *Unmagnetisirung* des Eisens, so wird die Berechnung von x nur insofern von dem remanenten Magnetismus beeinträchtigt, daß ein ge-

Hr. Prof. Riecke in seiner Abhandlung „Beiträge zur Kenntniß der Magnetisirung des weichen Eisens“ (Pogg. Ann. Bd 149, S. 433) schlägt vor, statt der Magnetisirungsfunction des unendlichen Cylinders eine andere Function p zu betrachten, welche dieselbe Bedeutung in Bezug auf die Kugel hat. Beide Gröfsen, auf dieselbe Scheidungskraft bezogen, werden durch die Relation verbunden:

$$p = \frac{1}{\frac{4\pi}{3} + \frac{1}{k}}$$

Die Function p soll deshalb den Vorzug verdienen, weil sie „innerhalb eines sehr grofsen Gebietes magnetisirender Kräfte einen für alle Eisensorten nahezu constanten Werth besitzt“ (a. a. O., S. 435). In der That stimmen die Werthe von p , welche Hr. Riecke aus eigenen und fremden Versuchen berechnet, sehr gut überein; sie geben (S. 470) als Mittelwerth für mäßige Scheidungskräfte die Zahl 0,2372, und als Maximalwerth

$$p = 0,2382.$$

Der Zweck der vorliegenden Notiz ist hervorzuheben, daß diese Resultate von selbst einleuchten, und obige Zahlen eine sehr einfache Bedeutung haben. Diese sind nämlich nichts weiter, als ziemlich nahe Approximationen an die Zahl

$$\frac{3}{4\pi} = 0,2387,$$

welche als die obere Gränze von p erhalten wird, wenn wir $k = \infty$ setzen, und folglich das ideale Maximum von p darstellt. Bei mäßigen Scheidungskräften ist $\frac{1}{k}$ immer

wisser Theil der umgekehrten Scheidungskraft zur Abschaffung desselben verbraucht wird. Nun zeigen aber die eigenen Versuche des Hrn. Wiedemann mit Stäben und die von Hrn. Poggendorff mit geschlossenen Systemen (a. a. O., S. 519), daß jener Theil nur ein geringer ist.

Die Uebersicht der von Hrn. Rowland theils mit Stäben, theils mit Ringen, gewonnenen Zahlen, bestätigt wohl, daß die Verschiedenheit derselben nicht in der Form, sondern in der Qualität des Stoffes ihren wesentlichsten Grund hat.

klein gegen $\frac{4\pi}{3}$ (da er hier etwa zwischen 20 und 200 liegt¹⁾) und darf in der ersten Annäherung vernachlässigt werden. Deshalb bleibt p immer nahezu constant und *unabhängig von der Beschaffenheit des Eisens*²⁾. Ja, für jede andere stark magnetische Materie würde sich nothwendig ungefähr derselbe Werth von p ergeben³⁾.

Wir sehen hieraus einerseits, daß die von Hrn. Riecke berechneten Zahlen eine schöne Bestätigung der theoretischen Betrachtungen liefern. Gleichzeitig sehen wir aber, daß die GröÙe p *sehr wenig geeignet ist, die spezifische Magnetisirbarkeit eines Stoffes zu charakterisiren*; da für die Kugel der Einfluss der Stoffbeschaffenheit beinahe verschwindet gegen den Einfluss der Gestalt. Es läßt sich beweisen, daß dieses überhaupt für jeden Körper gilt, dessen Dimensionen nach allen Richtungen von derselben Ordnung sind⁴⁾. Um die Magnetisirung so gestalteter Körper mit genügender Genauigkeit *a priori* zu berechnen, ist schon eine grobe Schätzung des Coëfficienten k ausreichend. Die Magnetisirungsfunktionen solcher Körper, durch Versuche ermittelt, werden stets eine viel kleinere Veränderlichkeit zeigen, als die Magnetisirungsfunktion eines dünnen Stabes oder Ringes, einer dünnen Platte oder Schaaale

- 1) Für meinen Eisenring war das Maximum von $x = 174$; bei den von Hrn. Rowland untersuchten Eisensorten war es fast überall noch größer, und in einem Falle erreichte es den Werth $x = 439$ ($\mu = 5515$).
- 2) Eine kurze darauf bezügliche Anmerkung finde ich schon in Wiedemann's Galvanismus, 2. Aufl., Bd. II, S. 403.
- 3) Für einen Ring von ausgeglühtem Nickel fand Hr. Rowland das Maximum von $x = 24$ ($\mu = 305$). Hiernach kann p sogar für Nickel (im Maximum der Magnetisirbarkeit) den Werth 0,2364 erreichen. Für Stahl wird die Annäherung an das absolute Maximum (0,2387) noch größer, und gilt zwischen weiteren Gränzen der Scheidungskraft.
- 4) Vergl. Maxwell, *Treatise on Electricity and Magnetism*, vol. II, chap. V, p. 56—67; z. B. „When x is a large positive quantity, the magnetization depends principally on the form of the body, and is almost independent of the precise value of x , except in the case of a longitudinal force acting on an ovoid so elongated“, etc. (p. 66). Wir setzen hier immer voraus, daß die Magnetisirung eine gleichmäßige ist.

und können nahezu als constant betrachtet werden. Wenn wir aber, von einem solchen constanten Mittelwerth ausgehend, die Magnetisirung irgend eines Körpers der *letzten genannten Kategorie* zu berechnen versuchen, so können wir zu sehr ungenauen Resultaten kommen. Bei den Körpern, *deren eine oder zwei Dimensionen sehr klein sind gegen die Dritte*, wird nämlich die *tangentiale Componente* des magnetischen Moments mit x wachsen¹⁾. Der Einfluß der specifischen Eigenschaften des Stoffes tritt hier also in voller Stärke hervor. Wollen wir *auch solche* Körper ins Gebiet unserer Betrachtungen ziehen, so müssen wir auf die specielle Beschaffenheit des Stoffes Rücksicht nehmen und die Kenntniß der Magnetisirungsfunktion eines Körpers *dieser Art* wird hier durchaus unentbehrlich.

Die Function x genügt vollkommen diesem Zweck und hat den Vorzug, daß in ihr von den Querdimensionen des dünnen Körpers abstrahirt wird.

Körper, deren Dimensionen von verschiedener Größenordnung sind, spielen in mehreren Theilen der Physik eine besondere Rolle. In der Hydrostatik ist ihre Theorie am wesentlichsten durch die Capillarkräfte beeinflusst; in der Elasticitätslehre verlangen sie eine eigenthümliche Behandlungsweise; in der Lehre von der paramagnetischen Magnetisirung machen sie eine genauere Kenntniß der Magnetisirungsfunktionen durchaus unentbehrlich.

Weihnachten 1873.

- 1) Strenger genommen, proportional mit $\frac{x}{1+x^2}$, wo x eine mit den Querdimensionen verschwindende Zahl ist, und der Werth von x sich nicht auf die ganze tangentielle Scheidungskraft T bezieht, sondern auf $\frac{T}{1+x^2}$. Für einen geschlossenen Stab von überall gleichem Querschnitt ist $x = 0$. Aus diesen Betrachtungen erklären sich z. B. die Versuche des Hrn. v. Waltenhofen über die Magnetisirung dünner Drahtbündel, dünnwandiger Röhren usw., Wiedemann's Galvanismus, 2. Aufl., Bd. II, S. 430). Die große Stärke der aus dünnen Stahlbändern (*rubans d'acier*) zusammengesetzten Magnete des Hrn. Jamin (*Comptes Rendus*, t. 76, p. 789, 1873) scheint auch damit in Beziehung zu stehen. (Vergl. besonders art. X, p. 794.)

**IX. Unmittelbare manometrische Flammen;
vom Prof. Julius Kohn in Buda-Pesth.**

Hr. König in Paris hat die Wissenschaft mit einer sehr sinnreichen Methode bereichert, mittelst welcher er die Wellen der tönenden Luft sichtbar gemacht hat. Diese Methode hat, wie voraus zu sehen war, bei wissenschaftlichen Untersuchungen mehrseitige Anwendung gefunden. Der Experimente König's gar nicht zu erwähnen, bediente sich dieser Methode Herr Johann Zoch, Professor zu Nagy-Röcze in Ungarn, zur Messung der Schall-Geschwindigkeit in verschiedenen Gasen. Die von Zoch gebrauchte Vorrichtung hat Hr. Alfred Mayer vervollkommenet und manometrischen Flammenmikrometer genannt. Denselben hat Hr. Mayer noch benutzt zur unmittelbaren Messung der Wellenlängen der Luft, zur Bestimmung der Form der Wellenoberfläche und zur Messung hoher Temperaturen.

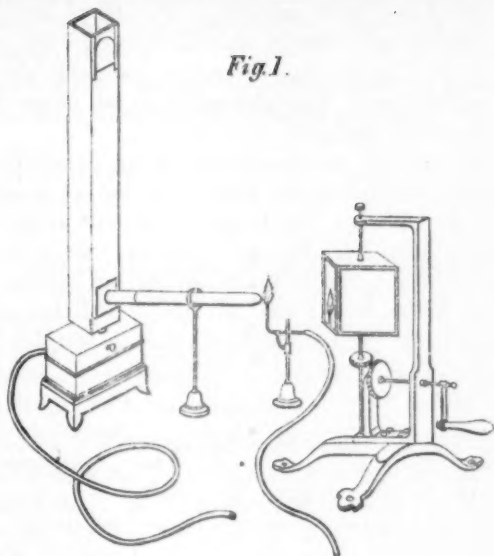
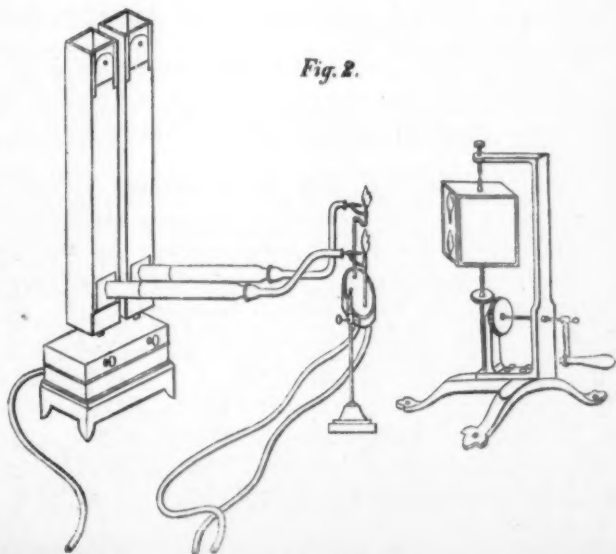
Ich will bei dieser Gelegenheit die Frage, ob es mit dieser Methode möglich sey, die Wellenlänge genauer zu bestimmen, als mit den bisherigen? unerörtert lassen, obwohl ich diese Möglichkeit auf Grund meiner Versuche in Zweifel ziehe und noch mehr die Möglichkeit bezweifle, die Wellenoberfläche nach diesem Verfahren mit solcher Genauigkeit zu bestimmen, wie Hr. Mayer behauptet, welcher aus seinen Versuchen die ellipsoidische Form des durch die Orgelpfeife erzeugten Tones zu erkennen meint. Trotzdem bieten diese Versuche eine Grundlage für weitere Forschungen und König's Erfindung gewinnt durch dieselben eine immer weitere Anwendung.

Indem ich mich mit der Prüfung der eben erwähnten Versuche beschäftigte und es mir nicht gelang, das gewünschte Ergebniss zu erlangen, richtete ich mein Bemühen dahin, je größere Flammen anwenden zu können. Dies wird natürlich am meisten durch die Membran verhindert, indem dieselbe die zu ihrer Bewegung erforderliche bedeutende Kraft der Flamme entzieht.

Dieses hat mich auf den Gedanken geführt, die Flamme ohne Membran unmittelbar durch die Wellen der Luft in Schwingungen zu versetzen. Da es mir mit der Methode der Bunsen'schen Brenner nicht gelang, die Lichtstärke des Gases hinreichend zu vermindern oder zu vermehren, je nachdem die zur untern Oeffnung des Brenners geleiteten Tonwellen daselbst die Luft verdichten oder verdünnen, so befestigte ich an der König'schen Kapsel, nachdem ich die Membran von derselben entfernt hatte, eine kurze Glasröhre. Die Röhre endete in einer runden Oeffnung von 1 Millimeter Durchmesser, vor welche ich eine 6 bis 8 Centimeter hohe Gasflamme stellte. Sobald die Pfeife ertönte, zogen die erfolgenden Luftverdünnungen die Flamme in die Röhre hinein, während die mit diesen alternirenden Luftverdichtungen dieselbe nach auswärts bliesen. Die Flamme verlor bedeutend an Glanz und zeigte im Drehspiegel schöne, helle und ihrer Größe entsprechende Zacken. Auf diese Weise gelang es mir, alle jene Versuche zu wiederholen, welche bisher mit Hülfe der Membran ausgeführt worden sind.

Wenn aber die tönende Luft solcherweise die Gasflamme in Schwingungen zu versetzen vermag und andererseits wie bekannt, der in den Röhren sich fortpflanzende Ton mit der Entfernung nur wenig an Stärke verliert, so ist zu erwarten, daß diese Wirkung nicht bloß die aus der Pfeife geleiteten Wellen, sondern auch jene Wellen hervorzurufen vermöge, welche in der Nähe an die Tonquelle hingehaltene Röhre erzeugt werden.

Dieser Versuch gelang vollständig. Die Vorrichtung ist, wie Figur 1 zeigt, außerordentlich einfach. Eine beliebige lange Röhre von 2, 3 oder mehr Centimeter Durchmesser, welche sich in einer Oeffnung von etwa 1^{mm} Durchmesser endigt, wird an eine beliebige, aber hinreichend starke Tonquelle, am einfachsten nahe an der Mündung einer Orgelpfeife befestigt und vor die enge Oeffnung eine 6 bis 8 Centm. hohe Gasflamme so hingestellt, daß die Röhre in die Basis der Flamme blase.

Fig. 1.*Fig. 2.*

Diese Methode ist ebenso bequem anwendbar, und leicht den Umständen anpaßbar, wie die König'sche. Es ist nämlich nicht nöthig, daß die Leitungsröhre unmittelbar in die Flamme blase, sondern man kann die Tonwellen mittelst einer Kautschukröhre in wo immer aufgestellte Flammen hinführen (Fig. 2).

Wollen wir die gleichzeitige Wirkung zweier Töne an der Flamme beobachten, so können wir das so einrichten, daß wir die Wellen der beiden Töne mit Hülfe einer dreiarmligen Röhre der Flamme zuführen, und so die den Intervallen entsprechenden Flammenbilder beobachten, oder aber noch einfacher so, daß wir nur eine Röhre anwenden, ihre Länge aber so wählen, daß sie auf den einen der beiden Töne resonire. In letzterem Falle befestigen wir die Röhre an der Mündung jener Pfeife, auf deren Ton sie nicht oder vielmehr schwächer resonirt und lassen die andere Pfeife, auf welche die Röhre vollkommen resonirt, nahe zu ihr ertönen. So erhalten wir sehr leicht und schön die Bilder der Intervalle im Drehspiegel.

Es ist natürlich, daß die aus den Helmholtz'schen Resonatoren geleiteten Luftwellen auf die Flammen eben dieselbe Wirkung ausüben.

Ueberhaupt sind alle jene Versuche, welche bisher mit den König'schen manometrischen Kapseln mit Hülfe von Membranen ausgeführt wurden, auch nach dieser Methode ausführbar.

Außer dem Vortheil, daß die betreffenden Versuche mittelst dieser Methode auch einem größeren Auditorium auf einfachere Weise gezeigt werden können als mittelst der früheren, muß dieselbe auch bei wissenschaftlichen Untersuchungen zu viel genaueren Resultaten führen, als die König'sche, indem die letztere nicht nur kleinere Bilder liefert, sondern die Membran — ihrer unvollkommenen Elasticität wegen — die geringeren Veränderungen der Wellen dem Gase gar nicht mitzutheilen vermag. Insbesondere scheinen die durch die Vocale erzeugten Bilder von König's Zeichnungen abzuweichen. In welchem

Maaf
werd
sey
L
des

X

(Aus

Ob

ist d
ein
der
Aarg
wur
vorg
den

Z

glets
Beol
schic
Geb
dal
Auf
beol
Glet
für
Unt
Bew
kan
gun

Maasse diese Zeichnungen richtig oder unrichtig sind, werde ich nach Abschluß meiner Untersuchungen so freiseyn zu publiciren.

Die Versuche wurden im physikalischem Laboratorium des Polytechnicums zu Buda-Pesth ausgeführt.

X. Ueber die Bewegung und Wirkung der Gletscher; von Dr. Fr. Pfaff.

(Aus d. Sitzungsberichten d. physikalisch-medicin. Soc. zu Erlangen, mitgetheilt vom Hrn. Verfasser.)

Obwohl seit mehr als anderthalb Jahrhunderten bekannt, ist die Bewegung der Gletscher doch erst seit 45 Jahren ein Gegenstand der Untersuchung geworden. Hugi war der erste, welcher 1827 eine Messung derselben an dem Aargletscher vornahm, aber erst in den vierziger Jahren wurden diese methodisch und in einer solchen Ausdehnung vorgenommen, daß daraus sichere Schlüsse gezogen werden konnten.

Ziemlich gleichzeitig stellten Agassiz auf dem Aargletscher und Forbes auf dem Mer de Glace umfassende Beobachtungen über das Fortrücken der Eismassen an verschiedenen Stellen an. Ihren Arbeiten reihen sich die der Gebrüder Schlagintweit auf der Pasterze und die Tyndall's, ebenfalls auf dem Mer de Glace ausgeführt, an. Außerdem haben wir noch eine große Reihe von Einzelbeobachtungen, d. h. solchen, welche an diesem oder jenem Gletscher die Bewegungen einer willkürlich gewählten Linie für eine kurze Zeit bestimmten. Durch diese zahlreichen Untersuchungen sind uns die Gesetze, nach welchen die Bewegung der Gletscher erfolgt, im Ganzen vollständig bekannt geworden und auch über die Ursache dieser Bewegung ist eine Uebereinstimmung so weit hergestellt, daß

es nur noch untergeordnete Punkte sind, über welche gegenwärtig noch eine Discussion möglich ist.

Die Gesetze sind dieselben, welche für die Fortbewegung jeder flüssigen Masse gelten, es bewegt sich nämlich:

- 1) die Gletschermitte stärker als die Seiten,
- 2) die Oberfläche rascher als die Tiefe,
- 3) an Krümmungen die nach dem Ufer convexe Seite schneller als die gegenüberliegende concave.
- 4) an engeren Stellen die Eismasse schneller als in Thalweitungen.

Dagegen zeigen sich auch wieder bedeutende Verschiedenheiten von einem Flusse, die wesentlich dadurch bedingt sind, daß das Eis als eine feste Masse, den Gesetzen der Hydrostatik nicht unterworfen ist und vorzugsweise durch den Druck der höher gelegenen Firn- und Eismassen vorwärts geschoben und gepreßt wird, daß es vielfache Zusammenhangstrennungen und Spalten erkennen läßt und daß seine Bewegung von der Temperatur insofern ganz bedeutend beeinflusst wird, als das oberflächlich geschmolzene Wasser, in die Tiefe gelangend, das Gleiten der Masse nachweisbar bedeutend vermehrt, so daß nach den bis jetzt allerdings spärlichen Beobachtungen die Bewegung im Winter nur etwa die Hälfte von der im Sommer beträgt.

Es haben daher auch nur die oben erwähnten vier Gesetze der Bewegung allgemeine Gültigkeit; dagegen scheint jeder Gletscher seine besonderen Eigenthümlichkeiten in Beziehung auf die übrigen bei der Bewegung in Frage kommenden Verhältnisse zu besitzen, die gewiß von localen Eigenthümlichkeiten bedingt sind und noch viel Räthselhaftes darbieten, was wohl erst nach eingehenden Detailstudien an einer großen Anzahl von Gletschern aufgeheilt werden kann. Sehen wir auch ganz ab von der paroxystisch sich steigernden Bewegung einzelner Gletscher, wie des Vernagt, so ist die Quantität der Bewegung an verschiedenen Stellen der Länge des Gletschers nach eine auffallend verschiedene bei verschiedenen Gletschern. Am

Aargletscher z. B. betrug sie ein Maximum ziemlich in der Mitte zwischen Firn und Gletscherende, beim Mer de Glace nahm sie vom Firn an eine Zeit lang zu, dann wieder ab, dann zu bis zum Ende, beim Morteratsch nimmt sie nach den vorliegenden allerdings wenigen Beobachtungen bis zum Ende ab, an der Pasterze von oben nach unten constant zu. Aus den bisherigen Beobachtungen geht so viel hervor, daß die Bewegung aller Gletscher eine sehr langsame und nur mit Hülfe feinerer Meßinstrumente genau zu ermittelnde sey, die sich einigermaßen abhängig zeigt von der Temperatur. Die stärkste bisher beobachtete Bewegung zeigt die Mer de Glace nämlich 864^{mm} in 24 Stunden, dann folgt der Gurgler Gletscher mit 771, der Aargletscher mit 374, die Pasterze mit 257^{mm} . Vertheilt man diese Bewegung gleichmäÙig auf die 24 Stunden, so kommt auf je eine Stunde bei den genannten Gletschern $36 - 32 - 15 - 10,7^{\text{mm}}$, und da dieses Maximum der Bewegung ziemlich nahe der Mitte des Gletschers zu liegen kommt, und nach dem Ufer zu sich bedeutend verringert, so war es nach dem bisher angewandten Verfahren der Messung nicht möglich die Frage zu beantworten: Welcher Art ist die Gletscherbewegung? Erfolgt dieselbe nach Art der Bewegung des Wassers gleichmäÙig und ununterbrochen oder ungleichmäÙig und ruckweise. Die bisherigen Messungen der Bewegung hatten nämlich alle den Zweck, die Gesetze für dieselbe und den Betrag des Fortrückens für die ganze Breite des Gletschers zu ermitteln und es mußte zu diesem Behufe eine gröÙere Anzahl von Pfählen in einer geraden Linie, die senkrecht auf der Längsaxe des Gletschers steht, aufgepflanzt und beobachtet werden. Das war und ist nur dadurch möglich, daß man einen Theodolithen so am Ufer aufstellt, daß man die ganze Reihe mit einem Male übersehen kann. Die wellige und gewölbte Form der Gletscheroberfläche macht es nothwendig, das Instrument ziemlich hoch am Ufer, also jedenfalls in beträchtlicher Entfernung von der Gletschermitte aufzustellen. Bedenken wir, dass die Breite der genannten

Gletscher zwischen 1000 und 2000 Meter beträgt, so werden wir die Entfernung des Punktes, welcher das Maximum der Bewegung zeigt, im Minimum zu 600 Meter von dem Meßinstrumente annehmen dürfen. In diesem Falle verhält sich also selbst das gefundene Maximum der Bewegung für 1 Stunde, 36^{mm} zur Entfernung 600 Meter $= 1:16666$, was einer Drehung des Instruments von 12 Secunden entspricht, also einer GröÙe, die gerade an der Gränze der Leistungsfähigkeit der gewöhnlichen Theodolithen steht. Bei dem wohl am häufigsten angewandten Verfahren, einen Gehülfen mit einem Zollstabe die Entfernung des vorgestreckten Stabes von einem zweiten messen zu lassen, der genau in derselben Visirlinie aufgestellt oder nur gehalten wird, in welcher der erste Stab, als er befestigt wurde, sich zeigte, giebt ebenfalls keine gröÙere Genauigkeit, und Fehler von 1 bis 2 Centm. sind bei der angenommenen Entfernung nicht zu vermeiden, indem 1 Centm. auch nur bei einer Entfernung von 500 Meter unter einem Gesichtswinkel von 4 Secunden erscheint. Zur Beantwortung unserer beiden Fragen, ob die Bewegung des Gletschers gleichmäÙig und ununterbrochen vor sich gehe, ist es aber selbstverständlich nothwendig, die Fortbewegung wo möglich auf Bruchtheile eines Millimeters messen zu können. Es leuchtet wohl auch ohne weitere Auseinandersetzung ein, daß man zu solchen minutiösen Messungen nicht vom Ufer weit entfernte Stellen benutzen kann, sondern nur nahe dem Ufer gelegene.

Der Uebelstand, daß hier die Bewegung eine sehr geringe ist, kommt bei dem Mikrogoniometer¹⁾, wie ich das zum Messen eingerichtete Mikroskop genannt habe, nicht sehr in Betracht, da mit demselben Bewegungen, die selbst unter $\frac{1}{50000}^{\text{mm}}$ herabgehen, noch wohl gemessen werden können. Die Hoffnung, mit diesem die Frage nach der Art der Gletscherbewegung beantworten zu können, hat sich bei einem Besuche des Aletschgletschers in den ver-

1) Das Mikrogoniometer, ein neues Meßinstrument, Erlangen, E. Bessel 1872.

flossenen Herbstferien auch als eine vollkommen gerechtfertigte herausgestellt. Ich wählte diesen Gletscher, weil er der größte aller Eisströme der Alpen ist und seiner ganzen Gestaltung nach als ein sehr regelmäßiger und einfache Verhältnisse darbietender sich zeigt und nahe demselben im Hotel Riederalp eine ebenso günstig gelegene als angenehme Station sich findet. Ich überzeugte mich auch bald, daß gerade in diesem Jahre die zu einer solchen Messung erwünschte Beschaffenheit des Gletscherandes an einer 1500 Meter über dem Ende gelegenen Stelle vollständig vorhanden war. Es fand sich nämlich eine felsige Terrasse hart am Eise, die erst kürzlich von dem wie alle Gletscher der Alpen gegenwärtig stark sich erniedrigenden Aletsch verlassen war, und über dieselbe zunächst ungefähr $1\frac{1}{2}$ Meter fast senkrecht über aufragend das feste wenig zerklüftete Eis, das gegen die Mitte zu allmählig sich erhob. Das von der Terrasse sehr steil abfallende Ufer war, soweit man sehen konnte, durch eine sehr schmale Kluft von dem Eise getrennt, so daß eine Reibung der obersten Eislagen am Ufer hier nicht Statt fand. Auf dieser Terrasse wurde nun das Meßinstrument auf einem Theodelithenfusse aufgestellt. Ich hatte schon hier ein festes Gestell, aus einem horizontalen Kreuze mit einem darauf befestigten senkrechten Arme von $1\frac{1}{2}$ Meter Höhe anfertigen lassen. An dem letzteren, möglichst nahe seinem unteren Ende, war ein aus Blechröhren, die wie die Röhren eines Zugfernröhres in einander paßten, gefertigter Arm, der sich zugleich auf das vordere Ende des einen horizontalen Theiles des Kreuzes stützte, unbeweglich befestigt. Die dünnste Röhre trug an einem starken Drahte von Aluminium eine sehr feine Nadelspitze. Durch Versuche in einem Saale der geologischen Sammlung hatte ich gefunden, daß ich den Arm 7 Meter lang machen konnte, ohne daß er schwankte, allein auf dem Gletscher war dieses nicht möglich. Erst als ich ihn auf 2 Meter verkürzt hatte, hörte das Zittern der Nadelspitze ganz auf, was für ein genaues Einstellen natürlich unerläßlich war.

An den Enden des Kreuzes waren unten kleine Klötzchen von Holz befestigt, die wie das Kreuz selbst zuerst mit heißem Leinöl getränkt und dann mit Oelfarbe angestrichen waren. So ruhte das Kreuz nur mit seinen Enden auf dem Eise, das vor der Aufstellung soweit als es nöthig war eingeebnet wurde. Um eine Verrückung desselben zu verhindern, wurde es mit flachen Steinen beschwert, und um eine Neigung desselben durch allenfallsige ungleiche Abschmelzung des Eises zu vermeiden, bedeckte ich die auf dem Eise ruhenden Enden mit weißen Tüchern. Ein an dem senkrechten Arme angebrachtes Loth gestattete, sich von dem Nichteintritte einer Neigung zu überzeugen.

Außer diesem Kreuze war noch ein mit einer eisernen Spitze versehener Stab in einer Entfernung von 8 Metern vom Rande des Eises in demselben unbeweglich befestigt. Etwa 30 Centm. über dem Eise trug er eine unmittelbar in $\frac{1}{3}$ getheilte Scale und ein Bleiloth, um auch an ihm seine unveränderte Stellung gegen den Horizont constatiren zu können. Auf die Scale wurde ein Fernrohr gerichtet, das mit einem zweizölligen Objective und einem astronomischen Oculare versehen, eine 60fache Vergrößerung gewährte, so daß damit auch eine Verrückung der Scale von $\frac{1}{5}$ ganz gut erkannt werden konnte.

Die Beobachtung der Nadelspitze des Kreuzes mit dem Mikrogoniometer ergab nun unzweifelhaft, daß die Fortbewegung des Eises *ohne alle Unterbrechung* erfolgte. Die Nadelspitze rückte continuirlich durch das Gesichtsfeld ohne je den geringsten Stillstand zu zeigen. Ich beobachtete ohne auszusetzen, so lange es das Auge vertrug, ohne je ein auch nur momentanes Aufhören der Bewegung zu bemerken. Statt des Fadenkreuzes hatte ich ein Glasplättchen mit 1 horizontalen und 5 denselben kreuzenden senkrechten Strichen angebracht und mittelst einer Secundenuhr wurde jedesmal die Zeit gemessen, welche verfloß, bis die Nadelspitze von dem ersten bis zum dritten oder vierten der Striche gelangt war, dann wurde mit Hülfe

der Mikrometerschraube an der Kreistheilung rasch das Mikroskop wieder so gerichtet, daß die Nadelspitze wieder am ersten Striche erschien. Welchem Betrage in Mm. bei der angewandten Vergrößerung (60) diese Fortbewegung der Nadel von einem Theilstriche zum andern entsprach, wurde mittelst des Instrumentes selbst leicht an einem feinen Glasmikrometer bestimmt. Obwohl ich bei dem Verfolgen der Bewegung der Nadel eine Ungleichheit in der Schnelligkeit nicht wahrnehmen konnte, so zeigte die Messung doch eine solche sehr deutlich. Im Mittel betrug dieselbe $0,066^{\text{mm}}$ für eine Minute und schwankte zwischen $0,057$ und $0,08^{\text{mm}}$.

Würde man dieses in den Mittagstunden bei sonnigem warmem Wetter gefundene Mittel auch für die Nacht und für den ganzen Tag als gültig annehmen, so würde das eine Fortbewegung dieser Stelle des Gletschers von 95^{mm} in 24 Stunden ergeben. Für den Rand wäre dies die stärkste bis jetzt beobachtete Bewegung. Wir werden aber gleich sehen, daß es nicht zulässig erscheint, auch für die kälteren Stunden und die Nacht jene Zahl als Mittel gelten zu lassen, sondern daß wir für diese eine geringere Mittelzahl annehmen müssen. Es ergibt sich dies aus den Beobachtungen an dem etwas entfernten Stabe mit der Scale, die an zwei Tagen in den Stunden von Vormittag 11 Uhr bis Nachmittag $5\frac{1}{2}$ Uhr vorgenommen wurden. Zunächst zeigte sich auch hierbei, daß die Bewegung ununterbrochen vor sich gehe; da, wie oben erwähnt wurde, $\frac{1}{2}^{\text{mm}}$ mit dem Fernrohr noch ganz gut unterscheidbar war, so hätte eine Unterbrechung der Bewegung und ein ruckweises Auftreten derselben sich auch mit diesem wohl bemerklich machen müssen. Aber auch mit diesem Instrumente zeigte sich die Bewegung gleichförmig, es rückte ein Theilstrich nach dem andern durch das Fadenkreuz. Auch diese Beobachtung ergab jedoch eine sehr merkliche Ungleichheit der Bewegung. Während sie nämlich im Mittel für die ganze Beobachtungszeit 19^{mm} für die Stunde betrug, ergab sie um 12 Uhr 8^{mm} für die-

selbe Zeit, Nachmittag um 4 Uhr 10, um $4\frac{3}{4}$ 24^{mm}, stieg bis 5 Uhr 5 Minuten, wo sie 30^{mm} für die Stunde ergeben hätte, und sank um $5\frac{1}{2}$ Uhr wieder auf 18^{mm} herab. Die Differenz zwischen Maximum und Minimum ist hier allerdings sehr bedeutend, indem das erstere fast das vierfache von dem Minimum erreichte. In dieser Beziehung ist also ein sehr großer Unterschied zwischen der Bewegung eines Flusses und der eines Gletschers, indem der erstere bei gleichbleibender Wassermenge auch eine gleichbleibende Stromgeschwindigkeit an derselben Stelle erkennen läßt, während an einem Gletscher dieselbe im Verlauf weniger Stunden, wo wir eine Veränderung der Eismenge nicht annehmen können, beträchtlich wechselt. Aus den Beobachtungen von Agassiz auf dem Aargletscher vom Jahre 1845 geht übrigens deutlich hervor, daß auch für auf einander folgende Tage eine bedeutende Ungleichheit der Bewegung sich an diesem Gletscher herausstellte, die für den halben Tag von 6 Uhr Morgens bis 6 Uhr Abends in der Mitte des Gletschers zwischen 80 und 210^{mm} schwankte. Ein directer Einfluß der Witterung läßt sich zwar für die größeren Schwankungen nachweisen, die sich bei Vergleichung der Bewegung in verschiedenen Jahreszeiten ergeben, aber für diese in so kurzen Zeiträumen auftretende Ungleichheit der Bewegung lassen sich meteorologische Verhältnisse durchaus nicht zur Erklärung herbeiziehen und es werden wohl noch ausgedehntere Beobachtungen angestellt werden müssen, ehe wir über die Gletscherbewegungen vollständig klar seyn werden.

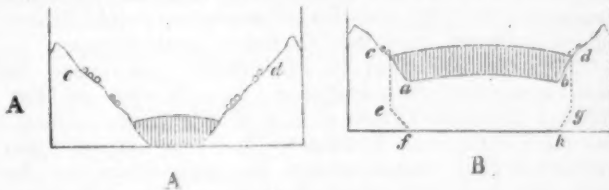
Und dennoch ist uns gerade darüber eine genauere Kenntniß nöthig, wenn wir etwas mehr als bloße Vermuthungen über einen Gegenstand aufstellen wollen, der in der neueren Zeit vielfach behandelt worden ist und zu den lebhaftesten Controversen Veranlassung gegeben hat. Ich meine die Thalbildung in den Alpen und den Einfluß der Gletscher auf dieselbe, worüber ich noch einige Bemerkungen hier anfügen will. Wie so häufig bei geologischen Erscheinungen sehen wir auch hinsichtlich des

Einflusses der Gletscher die Meinungen so weit als möglich auseinandergehen. Ramsay und Tyndall stellen die alpinen Thäler und Seen z. Th. als durch die Gletscher „ausgehobelt“ dar; sie lassen also die Thäler unter den Gletschern durch deren Fortbewegung entstehen, während Rüttimeyer in seiner vortrefflichen Schrift „Ueber Thal- und Seebildung“ die Gletscher als die entschiedensten Erhalter des Bodens, als ein eminent conservirendes Element hinstellt und behauptet: „Mit Vergletscherung wird Thalbildung stille gestellt; sie geht nur außerhalb und überhalb der Eisdecke vorwärts.“ Diese Erscheinung läßt wohl den sicheren Schluß zu, daß wir uns eben bei dieser Frage noch mehr auf dem Gebiete der Vermuthungen, als auf dem sicheren Boden von Thatsachen und Beobachtungen befinden und bei näherer Betrachtung dieser Eishobeltheorie sehen wir auch sehr klar, daß es gegenwärtig gar nicht möglich ist, *sichere* Beweise für oder gegen sie aus unserer jetzigen Gletscherkenntniß herzunehmen, indem uns nahezu Alles unbekannt ist, was wir wissen müßten, um diese Hypothesen als wahr oder falsch hinzustellen. (Ueberhaupt scheint es Angesichts der Thatsachen, welche beweisen, daß Thäler auf sehr verschiedene Weise entstehen können, ganz unzulässig von einer Thalbildung im Allgemeinen zu reden, wir können immer nur ganz bestimmte einzelne Fälle betrachten.) Trotzdem können wir doch diese Theorie insofern einer Prüfung unterwerfen, als wir einmal die Voraussetzungen, die sie, wenn auch stillschweigend macht, näher untersuchen können, ebenso die Schlüsse, die mit Nothwendigkeit aus ihr hervorgehen und diese dann mit den Thatsachen, die uns die Beobachtung lehrt, vergleichen. Gehen wir zunächst an die Voraussetzungen. Wenn ein Gletscher das Thal aushöhlte und erzeugte, so müssen wir nothwendig voraussetzen, daß der Gletscher eher da war, als das Thal. Nun wissen wir aber bis jetzt nur das von dem Alter der Gletscher, daß sie alle nicht weiter als bis in die tertiäre Formation zurück verfolgt werden können. Jedes der Glet-

scherswirkung zugeschriebene Thal darf daher nicht älter seyn, als die Tertiärzeit. Nun ist aber ganz entschieden ein großer Theil der alpinen Thäler in Gesteine eingeschnitten, die weit älter sind und keine Spur von tertiären Ablagerungen tragen. Nach den bis jetzt geltenden geologischen Grundsätzen müssen wir dieselben auch zur Zeit der Tertiärformation als Festland annehmen und natürlich auch die Thalbildung zu derselben Zeit beginnend, in welcher diese Massen ins Trockne gelangten. Da die Gletscherswirkung seit einer kurzen Zeit erst wirkt, so müßte bei jedem Thal, das ihrer Wirkung zugeschrieben wird, die Untersuchung zuerst damit anfangen, in welche Zeit haben wir den Beginn der Bildung dieses Thales zu setzen? Eine zweite Voraussetzung, mit der diese ganze Theorie steht und fällt, ist die, daß sich die ganze Gletschermasse auch auf ihrem Grunde noch fortbewege, denn es ist offenbar, daß wenn sich die untersten Schichten eines Gletschers nicht über den Boden fortbewegen, sondern fest auf ihm ruhend sind, eine Abhobelung des Bodens nirgends erfolgen kann. Das einzige, was wir aber bis jetzt hinsichtlich dieser Frage durch Beobachtung wissen, ist das: die Gletscher bewegen sich an ihrer Oberfläche rascher als in der Tiefe. Ganz unbekannt ist uns aber das Gesetz, welchem die Abnahme der Geschwindigkeit mit der Tiefe folgt, und ebenso unbekannt die Dicke der Gletscher. So lange wir aber über diese beiden Verhältnisse nichts wissen, ist es reine Geschmackssache, ob man die Gletscherbewegung bis auf den Grund oder nur bis in eine gewisse Tiefe reichend, annehmen will.

Wir sehen also, daß diese Theorie von zwei Voraussetzungen ausgeht, von denen die erstere in vielen Fällen entschieden falsch, die zweite in keiner Weise erwiesen ist. Wie sieht es nun mit den Folgerungen aus, zu denen sie führt? Dieselbe nimmt an, das Thal sey nach und nach durch den Gletscher ausgehobelt worden, der Grund immer mehr vertieft worden. Betrachten wir nun den gegenwärtigen Zustand eines Thales, in dem sich ein Gletscher befindet, so bietet es uns folgenden Durchschnitt *A*, steigen wir an seinen Wänden hinauf, so können wir in der That sichere Spuren der Anwesenheit des Gletschers bei *c*, *d* bei manchen bis zu mehr als 1000 Fuß über die jetzige Oberfläche des Gletschers verfolgen. Nach der Aushobelungstheorie bot dann früher dasselbe Thal den Durchschnitt *B* dar.

Und nun möchten wir fragen, wenn durch seine Abreibung auf dem Grunde *ab* und an den Seiten *ac* und *bd* der Gletscher das Thal vertiefte, wie kommt es, daß es sich nach unten verengt und nicht die Form *cdhf* an-



genommen hat? Die überall beobachtbare Verengung des Thales nach unten scheint mir nach dieser Theorie vollkommen unerklärlich, sie führt nothwendig zu der Folgerung, daß der Gletscher durch seine Reibung das Thal immer tiefer, aber sich immer schmaler gemacht habe, ohne daß irgend ein Grund für diese letztere Erscheinung angeführt werden kann. Denn der Verwitterung der vom Eise durch das Sinken des Gletschers frei gewordenen Stellen kann es deshalb nicht zugeschrieben werden, weil uns eben die bis *cd* wohl erhaltenen Spuren der Gletscherwirkung erkennen lassen, daß die Verwitterung, seitdem sich der Gletscher zurückgezogen, um keinen halben Zoll die Felswände abgetragen habe.

Damit kommen wir sofort zu einer zweiten Folge dieser Theorie, welche nicht weniger fatal für dieselbe ist; sie muß nämlich eine ungeheuer rasche Aushöhlung der Thäler durch die Gletscher annehmen. Die Beobachtung zeigt uns nämlich sehr deutlich bis zu Höhen von mindestens 1000 Fuß über dem jetzigen Gletscher wohlerhaltene Gletscherschliffe und durch denselben erzeugte Schrammen. Dieselben sind von der Verwitterung noch nicht vertilgt. Freilich geben uns die Vertreter dieser Thalbildungstheorie keine Zahlen über den Betrag der Aushöhlung und der Verwitterung, aber wir müssen unter allen Umständen über das Verhältniß dieser beiden Factoren, wie es sich nach dieser Theorie gestalten muß, folgendes schließen: In der Zeit, in welcher die Verwitterung nicht im Stande war, seichte Furchen von den Felsen zu tilgen, die der Gletscher erzeugt, hat der Gletscher das Thal so ausgehöhlt, daß er sein stärkeres Abschmelzen in der Gegenwart mit eingerechnet 1000 Fuß tiefer liegt, als jene Zeichen. Eine weitere nothwendige Folge dieser Theorie

ist die Annahme, daß die Gletscher vor den Thälern existirt haben, während nach allen Beobachtungen, die wir jetzt machen, ein Thal eine nothwendige Vorbedingung für das Bestehen eines solchen ist. Denn denken wir uns die Gletscherthäler mit Gesteinmasse ausgefüllt, so bleibt uns nichts übrig als eine Hochebene, auf der wohl Schnee- und Firnmassen, aber kein Gletscher bestehen kann.

Es würde hier viel zu weit führen, noch näher auf diese und andere Schwierigkeiten dieser Theorie der Thalbildung durch die Gletscher einzugehen, da man ohnedieß bei einer strengeren Discussion derselben sich an ganz bestimmte Fälle halten müßte. So viel scheint mir aber sicher aus diesen allgemeinen Betrachtungen hervorzugehen, daß diese Theorie mit ihren Voraussetzungen und Folgerungen sich die größten Schwierigkeiten bereitet und daß sie überdieß durchaus keine Beobachtung anführen kann, welche die Thalbildung durch die Gletscher auch nur wahrscheinlich machte.

Dagegen möchte ich auch nicht ohne Weiteres das entgegengesetzte Extrem, die Meinung Rüttimeyer's als die richtige ansehen. Angesichts der Thatsache, daß die Gletscher bei ihrer Vorwärtsbewegung an ihren Seitenwänden die Felsen abrunden und abschleifen, daß eine ähnliche Einwirkung, wenn sich ein Gletscher zurückzieht, auch auf dem Grunde an seinem Ende klar zu erkennen ist, muß man die Möglichkeit einer wenn auch noch so geringen Vertiefung und Erweiterung seines Bettes zugeben. Allerdings müßten wir aber den Betrag dieser Thätigkeit einigermaßen schätzen oder bestimmen können und vor Allem nachweisen, daß er auf seinem *ganzen Grunde* eine ähnliche Thätigkeit entfaltete, wenn wir eine Bildung des Thales durch die Gletscher annehmen wollten. So lange das nicht der Fall ist, hat die Behauptung Rüttimeyer's insofern mehr Anspruch auf unsere Glaubwürdigkeit, als sie in keiner Weise den bis jetzt bekannten Thatsachen widerspricht und uns von den großen Schwierigkeiten befreit hält, welche der Hypothese von der Aushöhlung der Thäler durch die Gletscher erwachsen. Den Nutzen wird die letztere jedenfalls haben, daß sie die Aufmerksamkeit auf diesen noch so wenig der Beobachtung unterworfenen Punkt der Gletscherfrage mehr zuwenden kann.